

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/70435 A1

(51) 国際特許分類: B22F 1/02, 9/20,
9/24, 9/30, H05K 3/10, H01L 21/304

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/02210

(22) 国際出願日: 2001 年 3 月 21 日 (21.03.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-80445 2000 年 3 月 22 日 (22.03.2000) JP
特願2000-174331 2000 年 6 月 9 日 (09.06.2000) JP
特願2000-305209 2000 年 10 月 4 日 (04.10.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福永 明

(FUKUNAGA, Akira) [JP/JP]. 長澤 浩 (NAGASAWA, Hiroshi) [JP/JP]. 神子島かおり (KAGOSHIMA, Kaori) [JP/JP]. 江本真樹子 (EMOTO, Makiko) [JP/JP]; 〒
144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡邊 勇, 外 (WATANABE, Isamu et al.); 〒
160-0023 東京都新宿区西新宿7丁目5番8号 GOWA 西
新宿4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

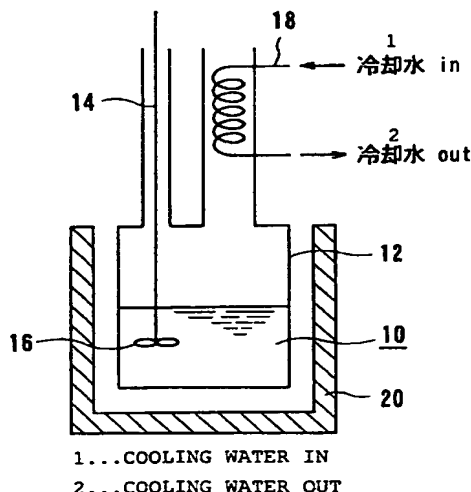
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ULTRA FINE COMPOSITE METAL PARTICLES

(54) 発明の名称: 複合金属超微粒子及びその製造方法



(57) Abstract: Ultra fine composite metal particles, characterized in that core metal particles which are prepared from a metal salt, a metal oxide or a metal hydroxide and have a particle diameter of 1 to 100 nm are coated with an organic compound having a functional group having chemical adsorptivity to the surface of the core metal; a method for producing the ultra fine composite metal particles; and a device utilizing the metal particles. The ultra fine composite metal particles are excellent particularly in dispersion stability and also can be produced on a commercial scale.

WO 01/70435 A1



(57) 要約:

本発明は、特に分散安定性に優れ工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法、並びにこれらを利用した装置に関する。本発明は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られる粒径が1～100nmのコア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆したことを特徴とする。

明 細 書

複合金属超微粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は、複合金属超微粒子及びその製造方法に係り、特に分散安定性に優れ工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法、並びにそれを用いた配線形成方法と装置に関する。

背景技術

粒子径が100nm以下の金属超微粒子の製造方法としては、金属を真空中、若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属の超微粒子を凝結させて、超微細な金属微粒子を得るようにしたものが一般に知られている。しかしながら、このような物理的なプロセスを用いる方法では、①粒径分布のばらつきが大きいので、成膜のため加熱処理しても粒界が残ってしまい均一な金属膜が得られない、②1回の操作で得られる金属超微粒子の生成量が少ないので大量生産に向いていない、③金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要となり生産コストが高くなってしまふ、等々の実用上の問題がある。

また、このような金属超微粒子は、単独で空気中に取り出すと凝集してしまうため、界面活性剤などを用いて溶剤中に分散して用いなければならないが、保存性など分散安定性という面では不充分であった。

さらに、水系の溶媒中で金属塩から発生する金属イオンを高分子の保護剤で安定化して得るようにした金属超微粒子の製造方法も報告されているが、このような金属超微粒子は、水系での扱いに限定されており、

汎用性に乏しい。またこの場合も、金属超微粒子を安定化させるために高分子量の分散剤を使わざるを得ないため、金属含有量も低く、金属源としての期待は薄い。

金属超微粒子にあっては、活性が高く不安定であるため、粒子状態で裸のまま集合させると、粒子同士が容易にくっついて凝集やチェーン状化が起こる。このため、金属超微粒子を互いに離れた状態で安定化させるためには、金属微粒子の表面に何らかの保護皮膜を形成する必要がある。しかも、金属超微粒子が、例えばより高い金属濃度においても粒子として安定であるためには、中心の金属コア部とその周りの保護皮膜とが安定に結合している必要がある。

また、金属超微粒子の工業的規模での生産過程を考慮した場合、安全かつ簡便に金属超微粒子を製造できるプロセスが望ましく、様々な分野での活用が可能な汎用性の高い金属超微粒子を生成することが要求される。

発明者らは、ある種の金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と該金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られる金属に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物を混合し、この有機化合物の還流下において前記混合物を加熱反応させる過程において、前記金属塩、金属酸化物または金属水酸化物の熱分解により純金属からなる超微粒子のコアが生成し、このまわりを前記有機化合物がその官能基によって化学吸着して安定した保護皮膜が形成された状態の複合金属超微粒子が高収率で得られることを見いだした。

また、このように金属源となる金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と保護被覆となる有機化合物を別個のものとするることにより、それらの組合せの如何によって、出来上がった複合金属超微粒子の金属含有量・反応性・粒径等を制御できる可能性があることが判った。更には両者

の量比も任意に操作できるので、合成から精製に至るプロセスを容易に最適化することができることも見いだした。

更に、ある種の金属塩とアルコール性水酸基を含む有機化合物とを混合して熱分解する過程において、コア金属のまわりに金属アルコキシド的な結合でアルコールが結合した、安定した保護皮膜が形成された状態の複合金属超微粒子が生成されることを見いだした。またこの複合金属超微粒子を用いることにより、半導体基板上への新規な配線形成が行えることを見だし、この方法を用いた装置を考案した。

発明の開示

本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、粒子径がより均一で分散安定性及び粒子として性状安定性に優れた複合金属超微粒子、及びこのこのような複合金属超微粒子を簡便かつ安定に工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

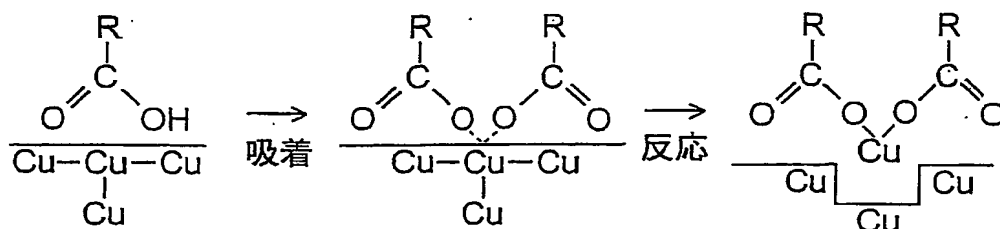
本発明の複合金属超微粒子の第1の実施形態は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られる粒径が1～100nmのコア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆したことを特徴とする。

金属粒子の融点は粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは100nm以下であり、1～18nmになるとその効果が顕著となる。特に、金属によっては、1～10nmになると常温付近でも溶解する。従って、コア金属（金属超微粒子）の平均粒径は、1～50nmであるのが好ましく、1～18nmであることが更に好ましく、1～10nmであることが特に好ましい。また、コア金属の表面に化学的結合力で強固に化学吸着させた有機化合物でコア金属の表面を安定に被覆し、この有機化合物にコア金属を保護する保護皮膜

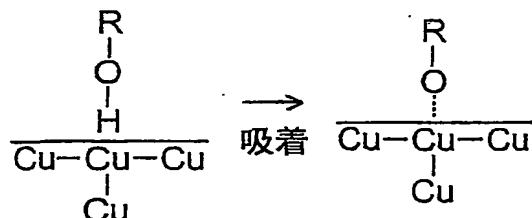
としての役割を果たさせることで、溶媒中における分散安定性を向上させ、しかも粒子としての性状安定性を高めることができる。なお、コア金属の粒径が小さくなると保護皮膜の占める割合が相対的に増加して金属含有量が低下することになるので、用途によっては金属部分の粒径をあまり小さくすることは得策ではない。

ここで、化学吸着性とは、対象表面のみと化学結合を生じ、それ以上の反応を起こさないことである。対象表面と反応するが、そのことによって表面原子と対象物質内部との結合を切断し、最終的に当該表面原子を対象表面から除去してしまう化学反応性とは異なる。

つまり、例えば銅の場合、カルボン酸を保護基に用いようとする、反応温度が低い場合には、下記のように、銅表面にカルボン酸が化学吸着するが、反応温度が高くなると、反応が生じて、銅の表面原子が除去されてカルボン酸の銅塩になってしまう。これは、その温度条件において、銅－銅の結合力よりも、カルボン酸－銅の結合の方が強いためであると考えられる。従って、この場合には保護作用よりも分解作用の方が勝ってしまい、仮に銅超微粒子ができたとしてもそれを直ちにカルボン酸の銅塩に分解してしまう。



一方、例えば炭素数が5以上の高級アルコールなどを保護基に使用すると、高級アルコールはカルボン酸ほど反応性が強くないため、下記のように、銅表面にアルコールが化学吸着して単分子層を形成するが、ある程度高い温度条件においてもそれ以上の反応を起こさず保護層として機能するようになる。



なお、銀にあっては、カルボン酸、高級アルコール共に銀の安定性に比べ相対的に化学反応性が弱く、これによって、カルボン酸、高級アルコールを保護基に使用すると、これらは銀表面に化学吸着するが、反応が生じてしまうことはない。本出願によれば、先に述べたように金属源となる金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と保護被覆を形成する有機化合物の組合せを任意に選択できるので、上記に例示したように各金属の特性に応じて保護被覆を最適化することができる。

前記コア金属としては、例えばAg, Au, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Ge, In, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ti及びVの少なくとも1種が用いられ、コア金属表面の金属原子1個あたりの被覆有機化合物が0.01～1分子であることが望ましい。

前記有機化合物としては、アルコール性水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基またはアミド基を有し、炭素数が4以上であるものが用いられる。

金属塩としては、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数4以下の脂肪酸塩が用いられる。

本発明の複合金属超微粒子の製造方法の第1の実施形態は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と該金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られるコア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物とを混合し、前記混合物を加熱反応させることを特徴と

する。

本発明の複合金属超微粒子の製造方法の第2の実施形態は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と該金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られるコア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物とを混合し、前記有機化合物の還流下において前記混合物を加熱反応させることを特徴とする。

このような複合金属超微粒子は、化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。

本発明の複合金属超微粒子の第2の実施形態は、直径1～100nmのコア金属の周囲を、アルコール性水酸基を含む有機化合物で取り巻いた構造を持つことを特徴とする。

金属粒子の融点は粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは100nm以下である。20nm以下になるとその効果が顕著となり、特に10nm以下になると融点が大きく低下する。従って、利用面を考えると、コア金属（金属超微粒子）の平均粒径は、1～20nmであるのが好ましく、5～15nmであるのが特に好ましい。また、アルコール性水酸基を含む有機化合物にコア金属を保護する保護皮膜としての役割を果たさせることで、利用時点で、保護皮膜の妨害も少なく低温で分解しやすいなどの利点があり、また溶媒中における分散安定性を向上させ、しかも粒子としての性状安定性を高めることができる。

前記アルコール性水酸基を含む有機化合物としては、炭素数4以上の直鎖型アルコール、分岐型アルコールまたは水酸基を持つ芳香族化合物が挙げられる。

本発明の複合金属超微粒子の製造方法の第3の実施形態は、アルコール性水酸基を含む有機化合物と金属源となる金属塩を、前記アルコール性水酸基を含む有機化合物の分解開始温度以下かつ前記金属塩の分解還元温度以上で加熱することを特徴とする。

本発明の複合金属超微粒子の製造方法の第4の実施形態は、金属源となる金属塩に、アルコール性水酸基を含む有機化合物に加えてアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アスコルビン酸などの還元剤を加え加温し、前記金属塩の還元を行わせることを特徴とする。

ここで、前記金属源としては、例えばCu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種が挙げられる。

このような複合金属超微粒子は、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて大量生産が可能である。また低温での生成が可能であるためエネルギー消費が軽減され、コストが安価である。更に、原料には環境に無害な物質を使用しているため、工業的にも安全である。しかも、非水系の溶媒中で粒子径の揃った金属超微粒子が得られるため、様々な分野での活用が期待される。

本発明の複合金属超微粒子の製造方法の第5の実施形態は、親水性非水系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させて複合金属超微粒子溶液を形成し、疎水性非水系溶媒に、前記金属原料から得られるコア金属の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記複合金属超微粒子溶液を加えて超微粒子前駆体を形成し、還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元することを特徴とする。

このような複合金属超微粒子は、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、

簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。更に、原料には環境に無害な物質を使用しているため、環境に対する負荷が小さい。しかも、非水系の溶媒中で複合金属超微粒子が得られるため、様々な分野での活用が期待される。

上記複合金属超微粒子溶液に、酸化防止剤を添加して安定性を高めた複合金属超微粒子を製造することができる。酸化防止剤を添加することで、酸化されやすい金属でも複合金属超微粒子の合成が可能であり、また、前記複合金属超微粒子の安定性も増し、長期保存が可能になる。この前記酸化防止剤としては、例えばアスコルビン酸またはビタミンEが挙げられる。

前記金属原料としては、無機塩、金属有機化合物（錯体のものも含む）の少なくとも一種が挙げられ、前記疎水性非水系溶媒の沸点以下で、前記還元剤の存在下で還元されるものを用いるのが好ましい。

また、金属コアを構成する金属としては、例えばCu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも一種が用いられる。

前記親水性非水溶媒は、例えばメタノール、エタノール等の炭素数5以下のアルコール類、もしくはアセトン等のケトン類であり、特にメタノール、エタノール等の炭素数5以下のアルコール類が好ましい。親水性非水溶媒の量（重量比）は、疎水性非水溶媒の1～40%とするのが好ましい。

前記コア金属の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物は、例えば炭素数6以上の高級アルコールまたは界面活性剤の少なくとも一種である。

前記還元剤として、クエン酸またはアスコルビン酸を用い、還元作用が発現する温度まで緩やかに温めるようにしてもよい。

前記疎水性非水溶媒は、トルエンやキシレン等の石油系炭化水素類、またはテレピン油やターピネオール類のテルペン類の少なくとも一種であり、特にトルエンやキシレン等の石油系炭化水素類が好ましい。

以上、5種類の実施形態で得られた複合金属超微粒子は、その特性としてその融点が劇的に低下し、ある種の焼き付け塗装類似の方法で金属膜を形成することができる。このプロセスを用いた半導体基板上への新規な配線形成方法は、従来の真空蒸着、スパッタ、あるいは湿式めっきと異なり、装置やコスト、環境負荷などで有利な面を持つ。

本発明の基本となるプロセスは、溶媒に分散した複合金属超微粒子を配線用の微細溝を形成した半導体基板にコーティングし、これを乾燥・焼成し金属膜を形成した後に基板表面に研磨処理を行って配線を形成し、その後洗浄乾燥することにより構成される。

本発明の配線形成装置の実施の形態は、出入りポートを有するロード・アンロード部と、コア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆した複合金属超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を前記基板の表面に供給する分散液供給装置と、前記基板を加熱処理することにより金属を熔融結合させる熱処理装置と、基板の表面に研磨処理を行って余分な付着金属を除去する研磨装置と、研磨後の基板を洗浄し乾燥させる洗浄・乾燥装置を有することを特徴とする。

前記基板の表面に供給した超微粒子分散液中の溶媒を予備乾燥させる予備乾燥装置を更に有することが好ましい。これにより、例えば、スピニングコート等によるスピンドライ（風乾）のみでは乾燥しきれない溶媒を完全に乾燥させて、熱処理工程でボイドが発生することを防止することができる。

前記研磨後の基板の周辺部及び／または裏面を洗浄するベベル・裏面

洗浄装置を更に有するようにしてもよい。

前記基板に供給した超微粒子分散液中の溶媒が蒸発した後、前記熱処理装置による熱処理後、または前記研磨装置による研磨処理中または研磨処理後の内の少なくとも1回、膜厚を測定する膜厚測定用のセンサを備えることが好ましい。

前記膜厚測定用のセンサを、基板を搬送する基板搬送装置の基板保持部に設けるようにしてもよい。これにより、基板処理工程を停止・中断する必要をなくして、スループットを向上させることが出来る。

屋内設備の内部を、前記ロード・アンロード部及び前記洗浄・乾燥装置を収納した洗浄・乾燥部を有する清浄部と、前記分散液供給装置を収納した分散液供給部、前記熱処理装置を収納した熱処理部及び前記研磨装置を収納した研磨部を有する処理部とに圧力制御領域を区分し、前記清浄部内の圧力を前記処理部内の圧力より高くなるように制御することが好ましい。

これにより、屋内設備の内部を、各処理に使用される薬品による薬液ミストや気体が拡散する処理部と、クリーンな雰囲気及要求される清浄部とを分離し、清浄部の圧力が処理部の圧力より高くなるように制御して処理部から清浄部内に空気が流れ込むことを防止することで、前記薬液ミストや気体が配線形成後の基板に付着することを防止することができる。

本発明の実施の形態の配線形成方法は、表面に微細窪みを形成した基板を用意し、コア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆した複合金属超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を前記基板の表面に供給し、前記基板を加熱処理することにより金属を溶融結合させ、基板の表面に研磨処理を行って余分な付着金属を除去し、研磨後の基板を洗浄し乾燥させるこ

とを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る複合金属超微粒子の製造例を示す図である。

図 2 A 及び図 2 B は、本発明に係る複合金属超微粒子を模式的に示す図である。

図 3 A ～図 3 F は、複合金属超微粒子を使用した配線形成方法を工程順に示す図である。

図 4 は、配線形成装置の外観図である。

図 5 は、配線形成装置をクリーンルーム内に配置した例を示す図である。

図 6 は 配線形成装置の平面配置図である。

図 7 は、配線形成装置の分散液供給装置の一部を切断して示す斜視図である。

図 8 は、配線形成装置の分散液供給装置の縦断正面図である。

図 9 は、配線形成装置の予備乾燥装置の断面図である。

図 1 0 は、配線形成装置の熱処理装置の概要図である。

図 1 1 は、配線形成装置の熱処理装置の縦断正面図である。

図 1 2 は、配線形成装置の熱処理装置のハウジングの裏面図である。

図 1 3 は、配線形成装置の熱処理装置の加熱板の平面図である。

図 1 4 は、配線形成装置の研磨装置の概要図である。

図 1 5 A は、配線形成装置の洗浄・乾燥装置の斜視図で、図 1 5 B は、その一部を拡大して示す要部拡大図である。

図 1 6 は、配線形成装置の他の例を示す平面配置図である。

図 1 7 は、配線形成装置の他の例を示す平面配置図である。

図 1 8 は、配線装置のベベル・裏面洗浄装置の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第1の実施の形態の複合金属超微粒子は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られる粒径が1～100nmのコア金属の表面を、このコア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆したものである。

この有機化合物は、コア金属の保護皮膜として役割を果たすもので、コア金属の周囲を有機化合物（保護皮膜）で被覆することにより、溶媒中において凝集する傾向が小さく、分散安定性に優れた複合金属超微粒子が構成される。しかも、有機化合物は、コア金属の表面に化学的結合力で強固に化学吸着されており、界面活性剤によりコーティングされることにより安定化された従来の金属超微粒子と異なり、粒子として性状安定性が高いとともに、より高い金属濃度においても安定である。

この複合金属超微粒子における被覆有機化合物の量としては、コア金属表面の金属原子1個あたり0.01～1分子とするのが良く、特に0.05～0.5分子とするのが好ましい。例えば、有機化合物として長鎖アルキル系化合物を使った場合、コア金属が銀では金属原子1個あたり約0.25分子の有機化合物が吸着し、銅であれば約0.13分子の有機化合物が吸着することが好ましい。なお上記超微粒子としての金属含有量は、粒径や化学吸着する有機化合物の分子量によって大きく変わるが、金属コーティングや触媒等の実際的な適用を考えた場合には多いほど良く、好ましくは70重量%以上99.5重量%以下、更には90重量%以上99.5重量%以下であることが好ましい。

コア金属の平均粒径は、1～100nm、更には1～50nmであることが好ましく、1～18nmであることが更に好ましく、1～10nmであることが特に好ましい。これは、金属粒子の融点は、粒径が小さ

くなると低下することが知られており、その効果が現れはじめるのは100nm以下であり、1～18nmになるとその効果が顕著となり、金属によっては、1～10nmになると常温付近でも溶解をはじめめるが、一方であまり小さくなると金属含有量が低下し金属源としての価値がなくなる。従って、このように構成することにより、金属の本来の融点以下でコア金属を溶融させることが可能となる。例えば、銀にあっては、その融点が1233K（960℃）であるが、30nmの粒子径の銀超微粒子であっては約150℃で溶融する。

これにより、例えば、コア金属として、30nmの粒径の銀超微粒子を使用し、この周囲を有機化合物で被覆した複合金属超微粒子にあっては、有機化合物の分解温度以上に加熱することにより、互いに溶融した銀のみからなる皮膜を形成することができる。

前記複合金属超微粒子は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と該金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られるコア金属に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物とを混合し、前記有機化合物の還流下において前記混合物を加熱反応させることによって製造される。

例えば、図1に示すように、前記金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と有機化合物との混合物（反応物質）10を2ッロフラスコ12内に投入し、この2ッロフラスコ12の一方の口から攪拌棒14を導入し該攪拌棒14の下端に連結した攪拌羽根16を介して前記混合物10を攪拌し、もう一方の口に還流冷却管18を取り付け、フラスコ12をマントルヒータ20で加熱することによって製造される。この加熱温度及び時間は、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と有機化合物の組合せにより適切な条件を選択すればよい。また、ヒータ加熱の他にマイクロ波加熱等のエネルギー付加による方法も可能である。

この時、加熱により有機化合物が蒸発し、この蒸発した有機化合物は、冷却管 18 によって冷却・液化されて再びフラスコ 12 内に戻る。その状態を維持していると、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物が分解還元されてフラスコ 12 内の液相の色調が変化し超微粒子が生成される。ここで分解還元反応を促進するため、水素やヒドラジン等の化学還元剤を併用してもよい。なお、有機化合物の還流を行わないで加熱すると、局所的に又は全体的に金属塩または金属酸化物が乾固・熱分解し、粗大な金属粒子が生成してしまう。従って、還流状態の維持促進のためにナフテン系溶媒等の高沸点溶媒を併用してもよい。

前記金属塩、金属酸化物または金属水酸化物としては、比較的低温で熱分解するものであり、しかも加熱反応に際して前記超微粒子の生成を阻害するような物質を含んでいなければよく、例えば Ag, Au, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Ge, In, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ti 及び V の炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数 4 以下の脂肪酸塩、金属酸化物または金属水酸化物が好適である。更にいえば熱分解中に反応系内に金属のみを生ずる炭酸塩やギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物がより好ましい。

一方、前記有機化合物としては、前記金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られるコア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物であり、かつ沸点が前記金属塩、金属酸化物または金属水酸化物の分解温度以上であって反応温度条件において還流状態を維持できるものであればよく、特に水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基またはアミド基を有し、炭素数が 4 以上、さらに好ましくは炭素数が 8 以上の有機化合物が好ましい。また、炭素数が多くなると精製時の溶媒に対する溶解性が悪化し十分な分離・精製ができなくなる

ので、22以下、更に好ましくは18以下であることが好ましい。なお、ここで分解温度とは前記金属塩、金属酸化物または金属水酸化物単独の場合のものではなく、当該有機化合物共存下のものである。例えば炭酸銀の場合、180℃付近から分解を始めるが、ステアリルアルコールを共存させると、140℃付近でも反応が始まる。また、有機化合物の還流下において金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と有機化合物の混合物の加熱反応を行わせるが、その際、必ずしも金属塩、金属酸化物または金属水酸化物が有機化合物に溶解する必要はない。

金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と有機化合物の量比については特に限定されないが、有機化合物が過少であると加熱時に還流状態を維持できず金属塩、金属酸化物または金属水酸化物ないし上記超微粒子が乾燥状態で熱分解して粗大な金属粒子が生成してしまうので、有機化合物中に充分溶解あるいは分散する状態が維持できるようにする必要がある。一方、上記有機化合物のうち保護層形成に用いられなかったものについては、超微粒子生成後の精製工程において分離・除去すべき不純物となるので、有機化合物を過剰量にすることは好ましくない。このような点からも、本出願によれば、金属源となる金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と保護被覆を形成する有機化合物の量比を任意に操作できるので、合成から精製に至る全プロセスを通じて最適な条件を選択することができる。

加熱反応が終了した後、公知の方法により生成した複合金属超微粒子を反応系から分離・精製する。精製法としては、例えば溶媒抽出、凝集分離、遠心分離等一般的な方法により行える。特に有機被覆が非極性のものとなっている場合には、エタノールやアセトン等の極性溶媒で処理すると超微粒子は凝集粗大化するが、反応原料ないし反応生成物等の不純物は極性を有するのでこれらに溶解する。従って、濾過をすることに

より有機化合物被覆超微粒子のみを分離することができる。また、分解反応が過剰に進行した場合には粗大な金属粒子が生ずるが、これは前記極性溶媒処理において溶解しないので超微粒子と同様に、例えば濾紙で分離する場合には濾紙上に捕捉される。しかしながら、超微粒子はトルエン・ヘキサン等の非極性溶媒中に容易に分散するので、濾紙で捕捉されたものをこれらの溶媒に再分散させることにより、前記粗大金属粒子は沈殿ないし濾過により分離することができる。

このように作製された複合金属超微粒子を、例えばシクロヘキサン等の適当な有機溶媒中に分散させることにより、複合金属超微粒子分散液を作製する。このような複合金属超微粒子分散液は、分散粒子が非常に細かいので、複合金属超微粒子を混合して攪拌した状態ではほぼ透明であり、溶媒の種類、超微粒子濃度、温度等を適宜に選択することにより、表面張力、粘性等の物性値を調整することができる。このようにして得られた複合金属超微粒子は、極めて安定なものであって、乾燥後に空气中に長時間保管することができる。

図 2 A 及び図 2 B は、本発明の第 2 の実施の形態の複合金属超微粒子の構造を模式的に示すもので、この複合金属超微粒子 30 は、実質的に金属成分からなるコア金属 31 と、このコア金属 31 の周囲を取り囲むアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 とから構成されている。つまり、この複合金属超微粒子 30 は、アルコール性水酸基を含む有機化合物 32 と、出発物質である金属化合物由来の金属成分から構成されており、その中心部がコア金属 31 からなり、その周りをアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 がアルコキシド的結合により取り囲んでいる。

このアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 は、コア金属 31 の保護皮膜としての役割を果たすもので、このように、コア金属 31 の周囲をアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 で被覆することにより、溶

媒中において凝集する傾向が小さく、分散安定性が優れた複合金属超微粒子 30 が構成される。

この複合金属超微粒子 30 におけるコア金属 31 の比率は、通常は 50 ～ 95 重量%程度とすればよいが、例えば配線溝の埋込み金属材料に用いる場合は、60 ～ 95 重量%程度、特に 70 ～ 95 重量%とするのが好ましい。

前記複合金属超微粒子 30 のコア金属 31 の平均粒径は、通常 1 ～ 100 nm 程度、好ましくは 1 ～ 20 nm 程度、更に好ましくは 5 ～ 15 nm 程度である。金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは 100 nm 以下であり、20 nm 以下になるとその効果が顕著となり、10 nm 以下になると更に顕著となり、金属の本来の融点以下で複合金属超微粒子 30 のコア金属 31 を溶融させることが可能となる。例えば、銀にあっては、その融点が 1233 K (960℃) であるが、5 nm の粒子径の銀超微粒子であっては、約 150℃で銀が溶融する。

これにより、例えば、コア金属 31 として、5 nm の粒径の銀超微粒子を使用し、この周囲をアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 で取り囲んで構成した複合金属超微粒子 30 にあっては、このアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 の分解温度が 150℃以下であれば 150℃に、それ以上であればアルコール性水酸基を含む有機化合物 32 の分解温度に加熱することにより、互いに溶融した銀のみからなる皮膜を形成することができる。

しかしながら、粒子径が小さくなると逆に相対的に被覆有機物量が多くなりコア金属比率が減少するため、粒子径はある程度大きいことが望ましい。従って、好ましい粒子径は 5 ～ 15 nm となる。

前記複合金属超微粒子 30 は、アルコール性水酸基を含む有機化合物、

例えばステアリルアルコールの存在下で金属化合物、例えば炭酸銀をその分解還元温度以上でかつアルコール性水酸基を含む有機化合物の分解開始温度程度に加熱することによって製造することができ、あるいは、アセトアルデヒドなどの還元剤を加え、加温することにより製造することができる。

前記コア金属 31 を構成する金属としては、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr 及び Bi の少なくとも 1 種が用いられ、アルコール性水酸基を含む有機化合物 32 としては、炭素数 4 以上の直鎖型アルコール、分岐型アルコールまたは水酸基を持つ芳香族化合物が用いられる。

加熱温度は、アルコール性水酸基を含む有機化合物の分解開始温度程度でかつ金属化合物（金属塩）の分解温度以上である。例えばステアリルアルコールの場合、その分解開始温度が 150℃ あるので、150℃ 程度で且つ上記の金属化合物が分解する温度に保持すればよい。この場合、加熱雰囲気は、不活性ガス雰囲気であることが好ましいが、アルコール性水酸基を含む有機化合物 32 及び金属化合物の選択により、大気下においても加熱可能である。

加熱が終了した後、公知の精製法により精製を行う。精製法は例えば遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えばよい。

このように作製された複合金属超微粒子 30 を、例えばシクロヘキサン等の適当な有機溶媒中に分散させることにより、複合金属超微粒子分散液を作製する。このような複合金属超微粒子分散液は、分散粒子が非常に細かいので、複合金属超微粒子を混合して攪拌した状態ではほぼ透明であり、溶媒の種類、超微粒子濃度、温度等を適宜に選択することにより、表面張力、粘性等の物性値を調整することができる。

次に、本発明の複合金属超微粒子の他の製造方法を説明する。

この方法は、先ず、親水性非水系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させて複合金属超微粒子溶液を形成し、疎水性非水系溶媒に前記金属原料から得られる金属コアの表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記複合金属超微粒子溶液を加えて逆ミセル、すなわち超微粒子前駆体を形成する。そして、還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元して粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金属コアと前記有機化合物からなる複合金属超微粒子を製造する。この場合、有機化合物が分解しにくいようにするため、加熱雰囲気は不活性ガス雰囲気であることが好ましいが、非水系溶剤の選択により大気下においても加熱可能である。

このように、疎水性非水系溶媒に前記金属原料から得られる金属コアの表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記複合金属超微粒子溶液を加えることで、金属塩を含んだ親水性非水溶媒の周りを金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物が取り巻き、大きさの均一なコロイド（逆ミセル）、すなわち超微粒子前駆体が形成される。

この有機化合物は、複合金属超微粒子の粒子径制御役割を果たすものである。例えば、炭素数 6 以上の高級アルコールや界面活性剤等が、金属塩を含有した親水性非水溶媒の外壁となり、両溶媒が溶け合うことなく、金属塩の還元反応場となる。そして、還元剤を添加することにより、逆ミセル内部の金属塩が還元され、粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の複合金属超微粒子が合成できる。最終複合金属超微粒子の大きさは、還元反応場の金属塩の濃度で決まり、濃度が濃いほうが大きく、薄いほうが小さい複合金属超微粒子が合成できる。前記有機化合物の使用量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の $1 \sim 50 \%$ 程度とするのがよい。

前記高級アルコールとしては、例えば、ラウリルアルコール、ステア

リルアルコールなどを、界面活性剤としては、例えば、ソルビタントリステアレートなどを挙げるができる。

さらに、金属超微粒子の周りを有機化合物が取り巻くことにより、凝集する傾向が小さく、分散安定性が優れた複合金属超微粒子が構成される。

この複合金属超微粒子における金属の比率は特に限定されないが、通常は50～95重量%程度とすれば良いが、例えば、配線溝の埋め込み金属材料に用いる場合は、60～95重量%程度、特に70～95重量%とするのが好ましい。

前記複合金属超微粒子の金属の平均粒径は、通常1～20nm程度、好ましくは1～10nm程度である。金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは20nm以下であり、10nm以下になるとその効果が顕著となる。従って、このように構成することにより、金属の本来の融点以下で複合金属超微粒子の金属を溶融させることが可能となる。例えば、銀にあっては、その融点が1233K（960℃）であるが、5～10nmの粒子径の銀超微粒子であって、約80℃で銀が溶融する。

これにより、例えば、5～10nmの粒径の銀超微粒子を合成し、この周囲を有機化合物で取り囲んで構成した複合金属超微粒子にあっては、有機化合物の分解温度が80℃以下であれば80℃に、それ以上であれば有機化合物の分解温度に加熱することにより、互いに溶融した銀のみからなる皮膜を形成することができる。

前記金属原料の金属成分としては、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも一種が用いられ、有機化合物としては、炭素数4以下のアルコールまたは界面活性剤が用いられる。

また、前記金属原料用の無機塩や金属有機化合物としては、比較的低温で熱分解するものであり、しかも加熱反応に際して、前記超微粒子の生成を阻害するような物質を含んでいなければよく、例えば、無機塩としては、炭酸塩、硝酸塩、塩化物が好適であり、金属有機化合物としてはアルキル基、アリル基が結合したものが挙げられ、エチル基、メチル基が結合したものが好適である。

前記還元剤として、クエン酸、アスコルビン酸を用い、還元作用が発現する温度まで緩やかに温めることが好ましい。還元剤として、他に危険性・有毒性の高い無機還元剤（ NaBH_4 、 N_2H_2 等）を用いることもあるが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の有機物でも還元可能である。還元剤の添加量（モル比）は、金属原料が無機塩の場合、その1～5倍程度が好ましい。

より好ましくは、無害な天然物である、アスコルビン酸、クエン酸等の有機酸化合物により還元を行う。

また、酸化防止剤を添加することで、酸化されやすい金属でも複合金属超微粒子の合成が可能であり、また、前記複合金属超微粒子の安定性も増し長期保存が可能になる。例えば、アスコルビン酸は、前記還元剤と酸化防止剤の両方の作用を持ち合わせる。

加熱還元が終了した後の溶液は安定である。また、公知の精製法により精製を行ってもよい。精製法は例えば、沈殿分離、カラム分離、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

加熱還元後の分散液、または上記の方法で精製された複合金属超微粒子を、例えば、シクロヘキサン等の適当な有機溶媒中に分散させることにより、複合金属超微粒子分散液を作製する。このような複合金属超微粒子分散液は、分散粒子が非常に細かいので、複合金属超微粒子を混合して攪拌した状態ではほぼ透明であり、溶媒の種類、超微粒子濃度、温

度等を適宜に選択することにより、表面張力、粘性等の物性値を調整することができる。

前記複合金属超微粒子は、例えば半導体基板の表面に形成された配線溝やコンタクトホールといわれる階層間を連絡する縦孔等の微細窪みに銅や銀層からなる配線を形成する、いわゆるデュアルダマシンプロセスに使用される。

図3A～図3Fは、この配線形成方法を工程順に示すもので、半導体基板Wには、図3Aに示すように、半導体素子が形成された半導体基材1上の導電層1aの上に SiO_2 からなる絶縁膜2が堆積され、リソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール3と配線用の溝4が形成され、その上に Ta-N 等からなるバリア層5が形成されている。

一方、例えば図2Aに示す複合金属超微粒子30を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液L（図3B参照）を用意する。このような複合金属超微粒子30は、有機化合物32により覆われているので安定であり、しかも溶媒中において凝集する傾向が小さい。

このような超微粒子分散液Lを、例えばスピコート法を用いて、即ち、基板Wを回転させながら、基板Wの中央又は中央から少しずらした地点に超微粒子分散液Lを滴下し、超微粒子分散液Lが基板Wの表面を覆った時点で超微粒子分散液Lの滴下を停止することで、図3Bに示すように、基板Wの配線形成面の全面に覆うように均一に塗布する。これにより、基板面上に、超微粒子分散液Lの粘性や、基板面と超微粒子分散液Lの間に作用する表面張力によって定まる所定厚さの液膜が形成される。

そして、例えば、超微粒子分散液Lの滴下を停止したまま、基板Wを回転させるスピン乾燥（風乾）を行って、超微粒子分散液L中の溶媒を蒸発させることで、図3Cに示すように、微細窪み（コンタクトホール

3 及び配線用の溝 4) の内部と基板面上に固形成分である複合金属超微粒子が凝集した複合金属超微粒子層 6 を形成する。

なお、基板 W を超微粒子分散液 L 中に浸漬させる、いわゆるディップ法を用いて、基板 W の配線形成面に所定厚さの液膜を形成するようにしても良い。この場合、基板面の不要箇所をマスキングしたり、微細窪み（コンタクトホール 3 及び配線用の溝 4）に超微粒子分散液 L を充填させるために該超微粒子分散液 L を攪拌したり、超微粒子分散液 L または基板 W を振動させてもよい。

このように、基板 W の配線形成面に超微粒子分散液 L を付着させスピン乾燥させる工程を、必要に応じて、複数回繰り返して行って、例えば、図 3 D に示すように、複合金属超微粒子層 6 によって、微細窪み（コンタクトホール 3 及び配線用の溝 4）が所定のレベルまで充填された時に、付着・乾燥工程を止める。しかる後に、所定の加熱炉によって、複合金属超微粒子層 6 の加熱分解工程を雰囲気制御下で行ない、複合金属超微粒子の金属同士を熔融結合させて、図 3 E に示すように金属配線 7 を形成する。

つまり、例えば 300℃まで5分で加熱し、300℃の温度を5分間保持した後、10分で室温まで冷却する、複合金属超微粒子の加熱処理を、先ず若干の酸素またはオゾンを含んだN₂等の不活性ガス雰囲気で行い、しかる後、N₂のみ等の純不活性ガス雰囲気に切替えて行う。これにより、酸素またはオゾンに有機物と金属とを切り離す触媒として役割を果たさせて超微粒子分解を促進させ、また超微粒子分解時に発生する油煙を、例えばN₂ガスで基板表面から除去することで、油煙が基板表面に燻って滞留して基板の汚染に繋がることを防止することができる。

なお、銀の金属コアを有する複合金属超微粒子を用いて配線を形成する時には、始めに若干酸素またはオゾンを含んだ窒素ガスを流しながら

加熱処理（焼成）を行い、しかる後に水素含有の窒素ガスを流して銀の酸化を防止して還元により純銀の配線を得た後に窒素ガスに切替えることが好ましく、これにより、効率良く配線を形成することができる。

また、加熱分解を450℃以下で行なうことにより、半導体基板やその表面に形成された回路等に対する熱影響を軽減することができる。

次に、図3Fに示すように、基板をCMP（化学機械研磨）処理し、基板表面に付着する金属とバリア層を除去する。これにより、配線の余剰部分も除去される。なお、金属配線7の上部に絶縁層を形成し、そこに再び図3Aに示すような構造を設けて上記手順を繰り返すことにより多層化された配線構造を形成することもできる。

次に、図4乃至図15を参照して、前述の配線形成方法を実現する配線形成装置を説明する。

図4は、配線形成装置を内部に配置した矩形状の屋内設備120を示すもので、この屋内設備120の天井には、下記の分散液供給部144及び予備乾燥部148内の排ガスを排気する排気ダクト122と、熱処理部152内の排ガスを排気する排気ダクト124と、研磨部156等の空調を行う空調設備126が備えられている。更に、側壁の一部には、基板Wを収納したカセット128を出し入れする出入りポート130とコントロールパネル132が設けられている。

この屋内設備120は、例えば、図5に示すように、クリーンルームのユーティリティゾーン134内に、該ユーティリティゾーン134とクリーンゾーン136を仕切る仕切壁138に設けた開口に屋内設備120の端部が位置して出入りポート130とコントロールパネル132がクリーンゾーン136内に露出するように配置されている。そして、両排気ダクト122、124は、共通する1本の排気ダクト125に連通し、この排気ダクト125は、ユーティリティゾーン134の外部に

延出している。

屋内設備 1 2 0 の内部は、図 6 に示すように、出入りポート 1 3 0 を有するロード・アンロード部 1 4 0 と、分散液供給装置 1 4 2 を収納した分散液供給部 1 4 4 と、予備乾燥装置 1 4 6 を収納した予備乾燥部 1 4 8 と、熱処理装置 1 5 0 を収納した熱処理部 1 5 2 と、研磨装置 1 5 4 を収納した研磨部 1 5 6 と、洗浄・乾燥装置 1 5 8 を収納した洗浄・乾燥部 1 5 9 に区分されている。これらの各装置 1 4 2, 1 4 6, 1 5 0, 1 5 4, 1 5 8 は、一連の配線形成作業が連続的に行えるように基板の流れ方向に沿ってシーケンス状に配置されている。ここに、分散液供給部 1 4 4 と予備乾燥装置 1 4 6 は、有機溶媒が有する爆発性を考慮して、防爆構造が採用されている。

なお、この例にあっては、1 個の出入りポートを備え、この内部に 1 個のカセットを収納するようにしているが、2 個の出入りポートを備え、この各出入りポート内にそれぞれカセットを収納するようにしても良いことは勿論である。

ここで、屋内設備 1 2 0 の内部は、ロード・アンロード部 1 4 0 及び洗浄・乾燥部 1 5 9 を有する清浄部 C と、分散液供給部 1 4 4、予備乾燥部 1 4 8、熱処理部 1 5 2 及び研磨部 1 5 6 を有する処理部 P とに圧力制御領域が区分されている。そして、清浄部 C は、その圧力が処理部 P の圧力よりも高く、かつ大気圧よりも低くなるように制御される。これにより、清浄部 C 内の空気が屋内設備 1 2 0 の外部に流出することがなく、かつ処理部 P 内の空気が清浄部 C 内に流入することがないようになっている。

このように、各処理に使用される薬品による薬液ミストや気体が拡散する処理部 P と、クリーンな雰囲気及要求される清浄部 C とを分離し、清浄部 C の圧力が処理部 P の圧力より高くなるように制御して処理部 P

から清浄部 C 内に空気が流れ込むことを防止することで、前記薬液ミストや気体が配線形成後の基板に付着することを防止することができる。

なお、処理部 P と清浄部 C に対して、互いに独自のパーティクル対策を施すことが好ましい。

図 7 及び図 8 は、前記超微粒子分散液 L（図 3 B 参照）を基板 W の表面に供給する分散液供給装置 1 4 2 を示すもので、これは、基板 W を該基板 W の配線形成面（表面）を上向きに保持して回転させる基板保持部 1 6 0 と、この基板保持部 1 6 0 で保持した基板 W の周囲を囲繞する有底カップ状の飛散防止板 1 6 2 とを有している。基板保持部 1 6 0 は、その上面に基板 W を吸着保持する真空チャックを備え、サーボモータ 1 6 4 から延びる回転軸 1 6 6 の上端に連結されて、サーボモータ 1 6 4 の駆動に伴って回転するようになっている。飛散防止板 1 6 2 は、有機溶媒に耐える材料、例えばステンレスで構成されている。

基板保持部 1 6 0 で保持した基板 W の表面の中央部又は中央部よりややずらした地点の上方に位置して、超微粒子分散液 L を滴下する分散液供給ノズル 1 6 8 が下方に向けて配置され、この分散液供給ノズル 1 6 8 は、アーム 1 7 0 の自由端に連結されている。このアーム 1 7 0 の内部には、所定量の超微粒子分散液を供給する、例えばシリンジポンプ等の定量供給装置 1 7 2 から延びる配管が配置され、この配管は分散液供給ノズル 1 6 8 に連通している。

また、基板保持部 1 6 0 で保持した基板 W の周辺部上方に位置して、洗浄液を基板 W のベベル部に向けて供給するベベル洗浄ノズル 1 7 4 が下方向け内方に傾斜して配置され、更に、基板保持部 1 6 0 で保持した基板 W の下方に位置して、ガスまたは洗浄液を基板の裏面に向けて供給する複数の裏面洗浄ノズル 1 7 6 が上方に向け外方に傾斜して配置されている。飛散防止板 1 6 2 の底部には、ドレン穴 1 6 2 a が設けられて

いる。

これにより、基板Wを基板保持部160で保持しサーボモータ164を駆動して、例えば300～500rpm、より好ましくは、400～500rpmで回転させながら、基板Wの表面の中央部に分散液供給ノズル168から所定量の超微粒子分散液Lを滴下し、基板Wの表面を超微粒子分散液Lが覆った時にこの滴下を停止することで、超微粒子分散液Lを基板Wの表面に均一に塗布する。この時、ベベル洗浄ノズル174から、例えばメタノールやアセトン等の親水性有機溶媒、またはエタノールやイソプロピルアルコール等の洗浄液を基板Wのベベル部に同時に供給することで、超微粒子分散液Lの縁垂れや回り込みを防止し、かつ裏面洗浄ノズル176から、N₂ガスまたは空気等のガス、または前記ベベル部に供給する洗浄液と同じ洗浄液を基板Wの裏面に供給し、この気流または洗浄液で基板Wの裏面の汚染を防止する。

そして、超微粒子分散液Lの滴下を停止した状態で、サーボモータ164を介して基板Wを回転させるスピン乾燥（風乾）を施すことで、基板Wの塗布した超微粒子分散液L中の溶媒を蒸発させる。

このように、基板Wの配線形成面に超微粒子分散液Lを付着させスピン乾燥させる工程を、必要に応じて、複数回繰り返して行って、例えば図3Dに示すように、複合金属超微粒子層6によって、微細窪み（コンタクトホール3及び配線用の溝4）が所定のレベルまで充填された時、すなわち、複合金属超微粒子層6が一定の厚さに達した時に、この操作を停止する。

なお、最後に基板をより高速で回転させることで、溶媒の乾燥を早めるようにようにしても良い。また、余分な超微粒子分散液Lと基板のベベル部及び裏面の洗浄に使用された洗浄液は、ドレン穴162aから外部に排出される。

図 9 は、予備乾燥装置 1 4 6 を示すもので、これは、基板 W をその表面を上向きにして保持する基板保持台 1 8 0 と、この基板保持台 1 8 0 の上方に配置した、例えばランプヒータ 1 8 2 を有する加熱装置 1 8 4 とを有している。

この予備乾燥装置 1 4 6 は、前述の分散液供給装置 1 4 2 によるスピン乾燥では蒸発しきれていない溶媒を乾燥させるためのもので、例えば非常に薄くコーティングする場合等、分散液供給装置 1 4 2 によるスピン乾燥によって溶媒が十分に乾燥される場合には、必ずしも必要ではない。

つまり、基板 W の表面に堆積した複合金属超微粒子層 6（図 3 D 参照）中に有機溶媒が残っている状態で、この加熱処理を行うと、溝の底部にボイドが発生する場合がある。そこで、予備乾燥装置 1 4 6 で溶媒を完全に乾燥させることで、このようなボイドの発生を防止するのであり、この予備乾燥装置 1 4 6 の温度は、超微粒子の分解までいかない温度、例えば 1 0 0℃程度が好ましく、これにより、超微粒子の分解によって、予備乾燥装置 1 4 6 が汚れてしまうことを防止することができる。

図 1 0 乃至図 1 3 は、複合金属超微粒子層 6（図 3 D 参照）に加熱処理することで金属を溶融結合させる熱処理装置 1 5 0 を示すもので、これは、基板 W をその表面を上向きに保持して加熱する加熱板 1 9 0 と、この加熱板 1 9 0 で保持した基板 W の上方を包囲して該加熱板 1 9 0 との間にガス室 1 9 2 を形成するハウジング 1 9 4 と、加熱板 1 9 0 の周囲を包囲する枠体 1 9 6 を有している。

加熱板 1 9 0 は、例えば熱伝導率が高く高速で均一に加熱できる、アルミニウムや銅製で、円板状に形成され、この内部に、ヒータ 1 9 8 と、加熱板 1 9 0 の温度を検知する温度センサ 2 0 0 が内蔵されている。更に、冷却ガスや空気等の冷却媒体を導入する冷却媒体導入路 2 0 3 に連

通する冷却媒体流通路 204 が形成され、この冷却媒体流通路 204 は、冷却媒体排出路 206 に連通している。

一方、ハウジング 194 は、例えばセラミックス製で、上下動自在な上下動アーム 208 の自由端に固定され、この裏面には、ハウジング 194 が下方に移動した時に、加熱板 190 に載置保持された基板 W との間にガス室 192 を区画形成する円錐状の凹部 194 a が形成されている。更に、ハウジング 194 の中央部には、ガス供給口 194 b が形成され、このガス供給口 194 b にガス供給管 210 が接続されている。また、ハウジング 194 の下面周縁部には、スリット部 194 c と押え部 194 d が交互に形成され、これによって、ハウジング 194 が下方に移動した時、押え部 194 d が加熱板 190 上に載置保持した基板 W の周縁部に当接して、ここを加熱板 190 と押え部 194 d とで挟持保持し、スリット部 194 c でガス排出口 212 が形成されるようになっている。

更に、枠体 196 には、通孔 196 a が形成され、この通孔 196 a の内周面にガス吸気口 214 が形成されている。そして、枠体 196 の裏面にガス吸気口 214 に連通する排気ダクト 216 が固定され、この排気ダクト 216 に排気プロア 218 が接続されている。

これにより、加熱板 190 の上面に基板 W を載置保持し、この基板 W の温度を、例えば 300℃まで 5 分で加熱し、300℃の温度を 5 分間保持した後、10 分で室温まで冷却する加熱処理を行うことで、複合金属超微粒子の金属同士を熔融結合させる。この時、先ず若干の酸素またはオゾンを含んだ N₂等の不活性ガスをガス供給管 210 からガス室 192 内に導入し、しかる後、N₂等の不活性ガスのみをガス供給管 210 からガス室 192 内に導入することで、酸素またはオゾンに有機物と金属とを切り離す触媒としての役割を果たさせて複合金属超微粒子の分解を

促進し、また超微粒子分解時に発生する油煙を、例えばN₂ガスで基板表面から除去することで、油煙が基板表面に燻って滞留して基板の汚染に繋がることを防止することができる。

なお、この時に加える酸素またはオゾンは、あまり多すぎると超微粒子を酸化するので良くなく、少量で十分である。

なお、銀の金属コアを有する複合金属超微粒子を用いて配線を形成する時には、始めに若干酸素またはオゾンを含んだ窒素ガスを流しながら加熱処理（焼成）を行い、しかる後に水素含有の窒素ガスを流して銀の酸化を防止して還元により純銀の配線を得た後に窒素ガスに切替えることが好ましく、これにより、効率良く配線を形成することができる。

図14は、基板Wの表面に化学機械研磨処理を行って余分な付着金属を除去する研磨装置154を示すもので、これは、上面に研磨布（研磨パッド）220を貼付して研磨面を構成する研磨テーブル222と、基板Wをその被研磨面を研磨テーブル222に向けて保持するトップリング224とを備えている。そして、研磨テーブル222とトップリング224とをそれぞれ自転させ、研磨テーブル222の上方に設置された砥液ノズル226より砥液を供給しつつ、トップリング224により基板Wを一定の圧力で研磨テーブル222の研磨布220に押圧することで、基板Wの表面を研磨するようになっている。砥液ノズル226から供給される砥液としては、例えばアルカリ溶液にシリカ等の微粒子からなる砥粒を懸濁したものを扱い、アルカリによる化学的研磨作用と、砥粒による機械的研磨作用との複合作用である化学的・機械的研磨によって基板Wが平坦かつ鏡面状に研磨される。

このような研磨装置を用いて研磨作業を継続すると研磨布220の研磨面の研磨力が低下するが、この研磨力を回復させるために、ドレッサー228を設け、このドレッサー228によって、研磨する基板Wの交

換時などに研磨布 220 の目立て（ドレッシング）が行われている。このドレッシング処理においては、ドレッサー 228 のドレッシング面（ドレッシング部材）を研磨テーブル 222 の研磨布 220 に押圧しつつ、これらを自転させることで、研磨面に付着した砥液や切削屑を除去すると共に、研磨面の平坦化及び目立てが行なわれ、研磨面が再生される。

図 15 A 及び図 15 B は、研磨後の基板 W を洗浄しスピン乾燥させる洗浄・乾燥装置 158 を示す。これは、基板 W を把持するアーム 340 を回転軸の上端に放射状に取付けた回転テーブル 341 と、例えば超音波で加振された洗浄液を基板 W の上面に供給する洗浄ノズル 342 を備えた揺動アーム 343 と、不活性ガスを供給するガスノズル 344 を備えている。そして、基板 W を回転テーブル 341 で水平に保持して回転させた状態で、基板 W の表面に向けて洗浄ノズル 342 から洗浄液を噴射して基板 W の表面を洗浄し、しかる後、基板 W を、例えば 1500 ～ 5000 rpm 程度の高速で回転させることでスピン乾燥させ、同時にガスノズル 344 から不活性ガスを供給し、更に加熱することによって乾燥を促進するようになっている。

ここで、図 6 に示すように、予備乾燥部 148 には、予備乾燥装置 146 で内部の溶媒を蒸発させた複合金属超微粒子層 6（図 3 D 参照）の膜厚を測定する膜厚センサ S_1 が、熱処理部 152 の内部には、熱処理後の金属配線 7（図 3 E 参照）の膜厚を測定する膜厚センサ S_2 がそれぞれ配置されている。また図 14 に示すように、研磨装置 154 の研磨テーブル 222 内には、研磨処理中の金属配線 7（図 3 E 参照）の膜厚を測定する膜厚センサ S_3 が埋設されている。

これにより、これらの膜厚センサ $S_1 \sim S_3$ でそれぞれの段階における膜厚を測定し、その測定結果を基に、膜厚が不足する場合には、基板を

分散液供給装置 1 4 2 に戻し、ここで、超微粒子分散液 L を基板 W の配線形成面の全面に覆うように均一に塗布し、基板 W を回転させるスピン乾燥（風乾）を行って、膜厚を一定に制御したり、任意の膜厚に制御する。同時に、この膜厚の測定結果を基に、分散液供給装置 1 4 2 で後に処理する基板に供給する超微粒子分散液 L の総量を制御する。つまり、超微粒子分散液 L を基板 W の配線形成面の全面を覆い均一に塗布して基板 W をスピン乾燥（風乾）させる回数や、この時に塗布する超微粒子分散液 L を増減して調整し、これによって、膜厚測定結果をその後の処理に反映させる。

なお、この例にあつては、各工程毎に合計 3 個の膜厚センサを設けた例を示しているが、いずれか 1 個のみを設けるようにしてもよい。また、予備乾燥装置 1 4 6 を備えていない場合には、図 6 に仮想線で示すように、内部の溶媒を蒸発させた複合金属超微粒子層 6（図 3 D 参照）の膜厚を測定する膜厚センサ S₄を分散液供給部 1 4 4 の内部に設けてもよい。更に、研磨装置 1 5 4 の研磨テーブル 2 2 2 内に埋設した膜厚センサ S₅の代わり、またはこのセンサ S₅に加えて、図 6 に仮想線で示すように、研磨部 1 5 6 の内部に研磨後の金属配線 7（図 3 E 参照）の膜厚を測定する膜厚センサ S₆を設けてもよい。

上記のように構成した配線形成装置によれば、先ず、出入りポート 1 3 0 内に基板 W を収納したカセット 1 2 8 を入れ、このカセット 1 2 8 から 1 枚の基板 W を取出して分散液供給部 1 4 4 の分散液供給装置 1 4 2 に搬送する。そして、この分散液供給装置 1 4 2 で基板 W の表面に超微粒子分散液 L を供給してスピン乾燥させ、この操作を必要に応じて複数回繰返して、複合金属超微粒子層 6（図 3 D 参照）が所定の厚さに達したら、基板 W を予備乾燥部 1 4 8 の予備乾燥装置 1 4 6 に搬送する。次に、この予備乾燥装置 1 4 6 で複合金属超微粒子層 6 内の溶媒を蒸発

させた基板Wを加熱処理部152の熱処理装置150に搬送し、この熱処理装置150で複合金属超微粒子層6（図3D参照）の加熱処理を行って、金属同士を溶融結合させることで、金属配線7（図3E参照）を形成する。

次に、この金属配線7を形成した基板を研磨部156の研磨装置154に搬送し、この研磨装置154で基板Wの表面に化学機械研磨処理を行って余分な金属を除去し、しかる後、この基板Wを洗浄・乾燥装置158に搬送し、ここで洗浄・乾燥させた後、カセット128に戻す。この配線形成装置によれば、この一連の作業を連続して行うことができる。

しかも、膜厚センサを介して膜厚を測定し、膜厚が不足する場合には、基板を分散液供給装置142に戻すことで、膜厚を一定に制御したり、任意の膜厚に制御するとともに、この膜厚測定結果をその後の処理に反映させることができる。

図16は、配線形成装置の他の例を示すもので、これは、内部に搬送ロボット230を備えた中央の搬送室232を中心として、分散液供給装置142を収納した分散液供給室234、予備乾燥装置146を収納した予備乾燥室236、熱処理装置150を収納した熱処理室238、研磨装置154を収納した研磨室240、洗浄・乾燥装置158を収納した洗浄・乾燥室241、及びそれらの間の所定の位置に複数のストックヤード（仮置き室）242を放射状に設け、更にロード・アンロード室244と搬送室232との間に、内部に走行ロボット246を配置した第2の搬送室248を配置したものである。

この配線形成装置によれば、分散液供給装置142を収納した分散液供給室234、予備乾燥装置146を収納した予備乾燥室236等をユニット化することができ、また、分散液供給作業、予備乾燥作業等の各作業を個別に行い、かつこれらの作業を組合わせて配線形成処理を行う

ことができる。

更に、この例では、搬送ロボット230として、そのハンド部（基板載置部）230aに、複数の膜厚センサ $S_1 \sim S_6$ を備えたものを使用している。このように、搬送ロボット230に膜厚センサ $S_1 \sim S_6$ を取付けて、搬送の課程で基板の膜厚を測定することで、基板処理工程を停止・中断させる必要をなくしてスループットを向上させることができる。

なお、膜厚センサ $S_1 \sim S_6$ としては、膜厚を測定できるものであれば何でもよいが、渦電流センサを用いることが好ましい。渦電流センサは渦電流を発生させ、基板Wを導通して帰ってきた電流の周波数や損失を検出することにより膜厚を測定するようにしたものであり、非接触で用いられる。更に、光学的センサも好適である。光学的センサは、試料に光を照射し、反射する光の情報から膜厚を直接的に測定するようにしたものであり、金属膜だけでなく酸化膜などの絶縁膜の膜厚測定も可能である。膜厚センサの設置位置は、図示のものに限定されず、測定したい箇所に任意の個数を取り付けるようにしてもよいことは勿論である。

なお、搬送ロボットとして、乾いた基板を扱うドライハンドと、濡れた基板を扱うウェットハンドとを有するものを使用した場合には、このいずれか一方、または双方に膜厚センサを取り付けることが可能である。

図17は、配線形成装置の更に他の例を示す。これは、屋内設備400の内部に走行自在で、必要に応じて膜厚センサを取付けた搬送ロボット402を配置し、この内部を、出入りポート130を有するロード・アンロード部140、分散液供給装置142を収納した分散液供給部144、予備乾燥装置146を収納した予備乾燥部148、熱処理装置150を収納した熱処理部152、研磨装置154を収納した研磨部156、ベベル・裏面洗浄乾燥装置404を収納したベベル・裏面洗浄部406、及び洗浄・乾燥装置158を収納した洗浄・乾燥部159に区分し、

これらの各装置 1 4 2, 1 4 6, 1 5 0, 1 5 4, 4 0 4, 1 5 8 を、一連の配線形成作業が連続的に行えるように基板の流れ方向に沿ってシーケンス状に配置したものである。なお、ベベル・裏面洗浄装置 4 0 4 以外は前述と同様な構成であるので、ここでは説明を省略する。

ベベル・裏面洗浄装置 4 0 4 は、エッジ（ベベル）部の金属エッチングと基板裏面の洗浄が同時に行え、また基板表面の回路形成部の銅の自然酸化膜の成長を抑えることができるようにしたものである。図 1 8 は、このベベル・裏面洗浄装置 4 0 4 を示すもので、これは有底円筒状の防水カバー 4 2 0 の内部に位置して基板 W をフェイスアップでその周縁部の円周方向に沿った複数箇所スピチャック 4 2 1 により水平に保持して高速回転させる基板保持部 4 2 2 と、この基板保持部 4 2 2 で保持された基板 W の表面側のほぼ中央部上方に配置されたセンタノズル 4 2 4 と、基板 W の周縁部の上方に配置されたエッジノズル 4 2 6 とを備えている。センタノズル 4 2 4 及びエッジノズル 4 2 6 はそれぞれ下向きで配置されている。また基板 W の裏面側のほぼ中央部の下方に位置してバックノズル 4 2 8 が上向きで配置されている。前記エッジノズル 4 2 6 は基板 W の直径方向及び高さ方向を移動自在に構成されている。

このエッジノズル 4 2 6 の移動幅 L は、基板の外周端面から中心部方向に任意の位置決めが可能になっていて、基板 W の大きさや使用目的等に合わせて、設定値の入力を行う。通常、2 mm から 5 mm の範囲でエッジカット幅 C を設定し、裏面から表面への液の回り込み量が問題にならない回転数以上であれば、その設定されたカット幅 C 内の銅膜等を除去することができる。

次に、この洗浄装置による洗浄方法を銅の場合を例にして説明する。まず、基板をスピチャック 4 2 1 を介して基板保持部 4 2 2 で水平に保持した状態で、半導体基板 W を基板保持部 4 2 2 と一体に水平回転さ

せる。この状態で、センタノズル424から基板Wの表面側の中央部に酸溶液を供給する。この酸溶液としては非酸化性の酸であればよく、例えばフッ酸、塩酸、硫酸、クエン酸、蔞酸等を用いる。一方、エッジノズル426から基板Wの周縁部に酸化剤溶液を連続的または間欠的に供給する。この酸化剤溶液としては、オゾン水、過酸化水素水、硝酸水、次亜塩素酸ナトリウム水等のいずれかを用いるか、またはそれらの組み合わせを用いる。

これにより、半導体基板Wの周縁部Cの領域では上面及び端面に成膜された銅膜等は酸化剤溶液で急速に酸化され、同時にセンタノズル424から供給されて基板の表面全面に広がる酸溶液によってエッチングされ溶解除去される。このように、基板周縁部で酸溶液と酸化剤溶液を混合させることで、予めそれらの混合水をノズルから供給するのに比べて急峻なエッチングプロファイルを得ることができる。このときそれらの濃度により銅のエッチングレートが決定される。また、基板の表面の回路形成部に銅の自然酸化膜が形成されていた場合、この自然酸化物は基板の回転に伴って基板の表面全面に亘って広がる酸溶液で直ちに除去されて成長することはない。なお、センタノズル424からの酸溶液の供給を停止した後、エッジノズル426からの酸化剤溶液の供給を停止することで、表面に露出しているシリコンを酸化して、銅の付着を抑制することができる。

一方、バックノズル428から基板Wの裏面中央部に酸化剤溶液とシリコン酸化膜エッチング剤とを同時または交互に供給する。これにより半導体基板Wの裏面側に金属状で付着している銅等を基板のシリコンごと酸化剤溶液で酸化しシリコン酸化膜エッチング剤でエッチングして除去することができる。なおこの酸化剤溶液としては表面に供給する酸化剤溶液と同じものにする方が薬品の種類を少なくする上で好ましい。ま

たシリコン酸化膜エッチング剤としては、フッ酸を用いることができ、基板の表面側の酸溶液もフッ酸を用いると薬品の種類を少なくすることができる。これにより、酸化剤供給を先に停止すれば疎水面が得られ、エッチング剤溶液を先に停止すれば親水面が得られて、その後のプロセスの要求に応じた裏面に調整することもできる。

このように酸溶液すなわちエッチング液を基板に供給して、基板Wの表面に残留する金属イオンを除去した後、更に純水を供給して、純水置換を行ってエッチング液を除去し、その後、スピン乾燥を行う。このようにして半導体基板表面の周縁部のエッジカット幅C内の銅膜の除去と裏面の銅汚染除去を同時に行って、この処理を例えば80秒以内に完了させることができる。なお、エッジのエッチングカット幅を任意(2 mm~5 mm)に設定することが可能であるが、エッチングに要する時間はカット幅に依存しない。

(実施例1)

金属塩としてギ酸銅を、有機化合物として1-デカノールをそれぞれ使用し、ギ酸銅10 g、1-デカノール22 gを事前によくかき混ぜてから500 mlの2ッロフラスコに投入した。そして、攪拌棒で攪拌しつつ、マントルヒータで200℃まで昇温した。すると、180℃付近から有機化合物の還流が始まり、185℃付近で液色が緑色から褐色に変化し始めた。

200℃で15分維持した後、冷却し、アセトン凝集及びトルエン分散により沈殿分離を行った。得られた有機化合物被覆銅超微粒子を走査電子顕微鏡により観察したところコア金属部分が5~10 nmの超微粒子が観察された。またこの超微粒子の熱分析を行ったところ金属含有率は91重量%であった。これをトルエンに分散して0.1 g/mlのペーストとしガラス基板に塗布して窒素雰囲気下で300℃にて焼成した

ところ、銅のコーティング膜が得られた。同様に、半導体基板に塗布してコーティング膜を得ることができる。不活性ガス下で、例えば10 Torr以下、更には1 Torr以下の減圧条件下で焼成を行う。焼成温度は200～350℃がよく、更に250～300℃が好ましい。

(実施例2)

金属塩として炭酸銀を、有機化合物としてミリスチン酸をそれぞれ使用し、炭酸銀10g、ミリスチン酸10gを実施例1と同様に加熱反応させた。但し、マントルヒータで230℃まで加熱した。すると、100℃付近から有機化合物の還流が始まり、230℃付近で液色が茶色に変化した。その温度で25分維持した後、実施例1と同様の方法により分離精製を行った。得られた有機化合物被覆銀超微粒子を走査電子顕微鏡により観察したところ、コア金属部分が5～20nmの超微粒子が観察された。またこの超微粒子の熱分析を行ったところ金属含有率は94wt%であった。これをキシレンに分散して0.05g/mlのペーストとし、ポリイミドに塗布して空気中で250℃にて焼成したところ、銀のコーティング膜が得られた。また、不活性ガス下で焼成できれば、その方が望ましい。

(実施例3)

アルコール性水酸基を含む有機化合物としてステアリルアルコールを用い、金属源として炭酸銀を用いた。容積1Lのナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、150℃にて1時間加熱した。加熱に従って色調は、薄黄色から薄茶色、さらに紫色に変わった。紫色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、トルエン分散により濾過精製及び風乾を行った。

この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約5

～10 nmの超微粒子から構成されていた。さらに、粉末X線回折を行ったところ、金属銀のコアが確認された。

また、吸光光度計により銀粒子特有の吸収スペクトルが得られた。更に、TG/DTA測定により、銀の含有率が80重量%であることが分かった。

この複合金属超微粒子からなる粉末をトルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを複合金属超微粒子分散液として、基材の表面に1 cm²あたり0.05 gとなるように塗布し、乾燥した後、窒素雰囲気下において約250℃で加熱した。すると、容易に焼成して銀コーティング膜が形成された。

(実施例4)

アルコール性水酸基を含む有機化合物としてフェノールを用い、金属源として炭酸銀を用いた。容積1 Lのナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、180℃にて1時間加熱した。加熱に従って色調は、薄黄色から薄茶色、さらに紫色に変わった。紫色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、トルエン分散により濾過精製及び風乾を行った。

この金属超微粒子を実施例3と同様の方法により基材に適用した。ただし、加熱処理温度を300℃とした。すると、容易に焼成して銀コーティング膜が形成された。

(実施例5)

アルコール性水酸基を含む有機化合物としてラウリルアルコールを用い、金属源として酢酸銅を用い、還元剤としてアセトアルデヒドを用いた。容積1 Lのナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを

入れ、 100°C にて1時間加熱した。加温に従って色調は、青色から薄茶色、さらに赤色に変わった。赤色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、トルエン分散により濾過精製及び風乾を行った。

この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約 $10\sim 15\text{ nm}$ の超微粒子から構成されていた。更に、粉末X線回折を行ったところ、金属銅のコアが確認された。

また、吸光光度計により銅粒子特有の吸収スペクトルが得られた。更に、TG/DTA測定により、銅の含有率が85重量%であることが分かった。

この複合金属超微粒子からなる粉末をトルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを超微粒子分散液として、基材の表面に 1 cm^2 あたり 0.05 g となるように塗布し、乾燥した後、水素添加窒素の還元雰囲気下において約 250°C で加熱した。すると、容易に焼成して銅コーティング膜が形成された。

(実施例6)

アルコール性水酸基を含む有機化合物としてエチレングリコールを用い、金属源として塩化白金を用いた。容積 1 L のナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、 180°C にて1時間加熱した。加熱に従って色調は、薄黄色から薄茶色、更に灰色に変わった。灰色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、シクロヘキサン分散により濾過精製及び風乾を行った。

この金属超微粒子を実施例5と同様の方法により基材に適用した。た

だし、加熱処理温度を300℃とした。すると、容易に焼成して白金コーティング膜が形成された。

(実施例7)

有機化合物としてラウリルアルコールを用い、金属源として酢酸銅を用いた。アセトンに酢酸銅を5ミリモル濃度になるように溶解した。1リットルのナス型フラスコにトルエン500mlとラウリルアルコール125mlと前記酢酸銅溶液（複合金属超微粒子溶液）50mlを入れ、超微粒子前駆体（逆ミセル）を形成した。前記酢酸銅溶液にエタノールに溶解した11ミリモルのL-アスコルビン酸を75ml添加し、逆ミセル中の酢酸銅を還元した。この時、トルエンの沸騰温度110℃にて加熱攪拌した。加熱攪拌するにしたがって、色調は、淡緑色から淡茶色、さらに赤紫色に変わった。

赤紫溶液の紫外-可視吸収スペクトルを観察したところ、銅コロイド固有の570nm近傍に吸収が認められ、銅コロイドの合成が確認された。

また、この液体は還元剤が添加されているため安定であり、冷暗所で約1ヶ月安定であった。不活性ガスを封入すると、さらに安定性は増す。

遠心分離で濃縮した銅コロイドを乾燥させ、走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒子径が約50～60nmの超微粒子から構成されていた。さらに、X線回析を行ったところ、金属銅のコアが確認された。また、TG-DTA（熱重量測定-示差熱分析）で金属含有量を求めたところ、約80重量%が金属であった。

この複合金属超微粒子からなる粉末を、トルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを超微粒子分散液として、基材の表面に1cm²あたり0.05g

となるように塗布し、乾燥した後、窒素雰囲気下において約 300℃で加熱した。すると、容易に焼成して銅コーティング膜が形成された。

この実施例で用いた親水性非水系溶媒の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の 5～40%の範囲とし、前記還元剤の添加量（モル量）は、金属塩の 1～5 倍の範囲とし、また有機化合物の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の 10～50%程度の範囲としたものである。

（実施例 8）

有機化合物として界面活性剤を用い、金属源として酢酸銅を用いた。エタノールに酢酸銅を 5 ミリモル濃度になるように溶解した。1 リットルのナス型フラスコにキシレン 500 ml と、ノニオン性界面活性剤（ソルビタントリステアレート）50 ml と前記酢酸銅溶液（複合金属超微粒子溶液）50 ml を入れ、超微粒子前駆体（逆ミセル）を形成した。L-アスコルビン酸をエタノールに 11 ミリモル濃度になるように溶解した溶液を 100 ml 添加し、キシレンの沸騰温度 150℃にて加熱攪拌し、逆ミセル中の酢酸銅を還元した。加熱攪拌するにしたがって、色調は、淡緑色から淡茶色、さらに赤紫色に変わった。

赤紫溶液の紫外-可視吸収スペクトルを観察したところ、銅コロイドに固有の 570 nm 近傍に吸収が認められ、銅微粒子の合成が確認された。

また、この液体は還元剤が添加されているため安定であり、冷暗所で約 1 ヶ月安定であった。不活性ガスを封入すると、さらに安定性は増す。

この複合金属超微粒子を実施例 7 と同様の方法により基材に適用した。N₂雰囲気下で加熱温度を 300℃とした。すると、容易に焼成して銅コーティング膜が形成された。

この実施例で用いた親水性非水系溶媒の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の 5～40%の範囲とし、前記還元剤の添加量（モル量）は、金

属塩の 1 ～ 5 倍の範囲とし、また有機物の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の 1 ～ 30 % 程度の範囲としたものである。

産業上の利用の可能性

本発明は、特に分散安定性に優れ工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法、並びにそれを用いた配線形成方法と装置に関する。本発明の複合金属超微粒子は、例えば半導体基板の表面に形成された配線溝やコンタクトホールといわれる階層間を連絡する縦孔等の微細窪みに銅や銀層からなる配線を形成する、いわゆるデュアルダマシンプロセスに使用される。

請求の範囲

1. 金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られる粒径が1～100nmのコア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆したことを特徴とする複合金属超微粒子。

2. 前記コア金属は、Ag, Au, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Ge, In, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ti及びVの少なくとも1種からなり、かつコア金属表面の金属原子1個あたりの被覆有機化合物が0.01～1分子であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子。

3. 前記有機化合物は、アルコール性水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基またはアミド基を有し、炭素数が4以上であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子。

4. 前記金属塩は、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数4以下の脂肪酸塩であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子。

5. 金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と該金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られるコア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物とを混合し、

前記混合物を加熱反応させることを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

6. 前記コア金属は、Ag, Au, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Ge, In, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ti 及び V の少なくとも 1 種からなり、かつコア金属表面の金属原子 1 個あたりの被覆有機化合物が 0.01 ~ 1 分子であることを特徴とする請求項 5 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

7. 前記有機化合物は、アルコール性水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基またはアミド基を有し、炭素数が 4 以上であることを特徴とする請求項 5 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

8. 前記金属塩は、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数 4 以下の脂肪酸塩であることを特徴とする請求項 5 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

9. 金属塩、金属酸化物または金属水酸化物と該金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から得られるコア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物とを混合し、

前記有機化合物の還流下において前記混合物を加熱反応させることを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

10. 前記コア金属は、Ag, Au, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Ge, In, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ti 及び V の少なくとも 1 種からなり、かつコア金属表面の金属原子 1 個あたりの被覆有機化合物が 0.01 ~ 1 分子であることを特徴とする請求項 9 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

1 1. 前記有機化合物は、アルコール性水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基またはアミド基を有し、炭素数が4以上であることを特徴とする請求項9記載の複合金属超微粒子の製造方法。

1 2. 前記金属塩は、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数4以下の脂肪酸塩であることを特徴とする請求項9記載の複合金属超微粒子の製造方法。

1 3. 直径1～100nmのコア金属の周囲を、アルコール性水酸基を含む有機化合物で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子。

1 4. 前記コア金属は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種であり、金属成分含有量が50～95重量%であることを特徴とする請求項13記載の複合金属超微粒子。

1 5. 前記アルコール性水酸基を含む有機化合物は、炭素数4以上の直鎖型アルコール、分岐型アルコールまたは水酸基を持つ芳香族化合物であることを特徴とする請求項13記載の複合金属超微粒子。

1 6. アルコール性水酸基を含む有機化合物と金属源となる金属塩を、前記アルコール性水酸基を含む有機化合物の分解開始温度以下かつ前記金属塩の分解還元温度以上で加熱することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

17. 前記金属源の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr 及び Bi の少なくとも1種であることを特徴とする請求項16記載の複合金属超微粒子の製造方法。

18. 前記金属塩は、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数4以下の脂肪酸塩であることを特徴とする請求項16記載の複合金属超微粒子の製造方法。

19. アルコール性水酸基を含む有機化合物と金属源となる金属塩を混合し、還元剤を加え加温することにより反応させることを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

20. 前記金属源の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr 及び Bi の少なくとも1種であることを特徴とする請求項19記載の複合金属超微粒子の製造方法。

21. 前記金属塩は、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、尿酸塩、フタル酸塩または炭素数4以下の脂肪酸塩であることを特徴とする請求項19記載の複合金属超微粒子の製造方法。

２２．親水性非水系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させて複合金属超微粒子溶液を形成し、

疎水性非水系溶媒に、前記金属原料から得られるコア金属の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記複合金属超微粒子溶液を加えて超微粒子前駆体を形成し、

還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

２３．前記複合金属超微粒子溶液に、酸化防止剤を添加して、複合金属超微粒子の安定性を高めることを特徴とする請求項２２記載の複合金属超微粒子の製造方法。

２４．前記酸化防止剤は、アスコルビン酸またはビタミンＥであることを特徴とする請求項２３記載の複合金属超微粒子の製造方法。

２５．前記金属原料は、無機塩または金属有機化合物の少なくとも１種であることを特徴とする請求項２２記載の複合金属超微粒子の製造方法。

２６．前記親水性非水系溶媒は、ケトン類または炭素数５以下のアルコール類であることを特徴とする請求項２２記載の複合金属超微粒子の製造方法。

２７．前記コア金属の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物は、炭素数６以上の高級アルコールまたは界面活性剤の少なくとも一種であることを特徴とする請求項２２記載の複合金属超微粒子の製造方法。

28. 前記還元剤として、クエン酸またはアスコルビン酸を用い、還元作用が発現する温度まで緩やかに温めることを特徴とする請求項22記載の複合金属超微粒子の製造方法。

29. 前記コア金属は、Ag, Au, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Ge, In, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ti及びVの少なくとも1種からなることを特徴とする請求項22記載の複合金属超微粒子の製造方法。

30. 前記疎水性非水系溶媒は、石油系炭化水素類またはテルペン類の少なくとも1種であることを特徴とする請求項22記載の複合金属超微粒子の製造方法。

31. 出入りポートを有するロード・アンロード部と、

コア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆した複合金属超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を基板の表面に供給する分散液供給装置と、

前記基板を加熱処理することにより金属を溶融結合させる熱処理装置と、

前記基板の表面に研磨処理を行って余分な付着金属を除去する研磨装置と、

研磨後の基板を洗浄し乾燥させる洗浄・乾燥装置を有することを特徴とする配線形成装置。

32. 前記基板の表面に供給した超微粒子分散液中の溶媒を予備乾燥させる予備乾燥装置を更に有することを特徴とする請求項31記載の配線形成装置。

33. 前記研磨後の基板の周辺部及び／または裏面を洗浄するベベル・裏面洗浄装置を更に有することを特徴とする請求項31記載の配線形成装置。

34. 前記基板の表面に供給した超微粒子分散液中の溶媒が蒸発した後、前記熱処理装置による熱処理後、または前記研磨装置による研磨処理中または研磨処理後の内の少なくとも1回、膜厚を測定する膜厚測定用のセンサを備えたことを特徴とする請求項31記載の配線形成装置。

35. 前記膜厚測定用のセンサは、基板を搬送する基板搬送装置の基板保持部に設けられていることを特徴とする請求項34記載の配線形成装置。

36. 屋内設備の内部を、前記ロード・アンロード部及び前記洗浄・乾燥装置を収納した洗浄・乾燥部を有する清浄部と、前記分散液供給装置を有する分散液供給部、前記熱処理装置を収納した熱処理部及び前記研磨装置を収納した研磨部を有する処理部とに圧力制御領域を区分し、前記清浄部内の圧力を前記処理部内の圧力より高くなるように制御することを特徴とする請求項31記載の配線形成装置。

37. 表面に微細窪みを形成した基板を用意し、

コア金属の表面を、該コア金属の表面に対して化学吸着性を有する官能基を含む有機化合物で被覆した複合金属超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を前記基板の表面に供給し、

前記基板を加熱処理することにより金属を溶融結合させ、

基板の表面に研磨処理を行って余分な付着金属を除去し、

研磨後の基板を洗浄し乾燥させることを特徴とする配線形成方法。

38. 前記超微粒子分散液を前記基板の表面に供給した後、基板を加熱処理する前に、前記超微粒子分散液中の溶媒を蒸発させることを特徴とする請求項37記載の配線形成方法。

39. 前記基板に供給した超微粒子分散液中の溶媒が蒸発した後、前記基板を加熱処理した後、または前記基板に研磨処理を施している最中または研磨処理後の内の少なくとも1回、膜厚を測定することを特徴とする請求項37記載の配線形成方法。

40. 前記膜厚の測定結果を基に、前記超微粒子分散液の前記基板の表面への供給量を制御することを特徴とする請求項39記載の配線形成方法。

FIG. 1

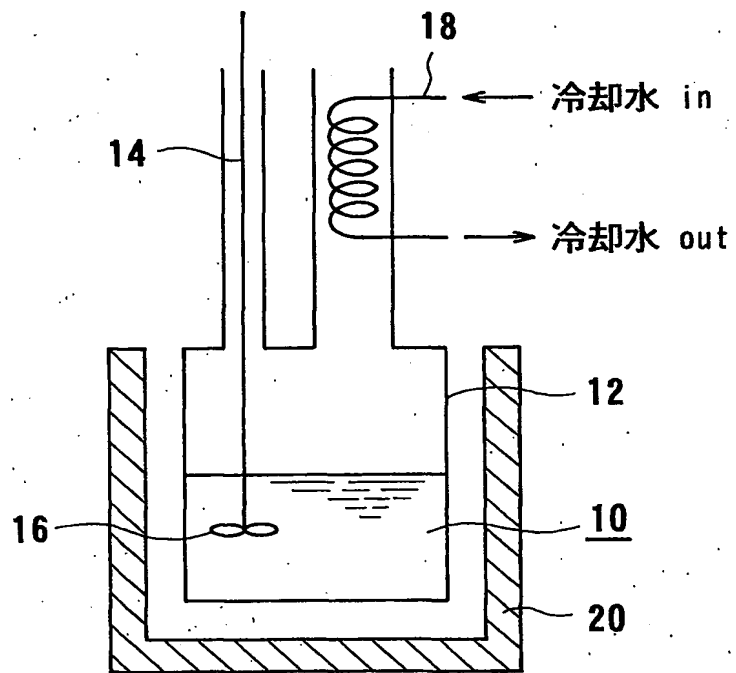


FIG. 2A

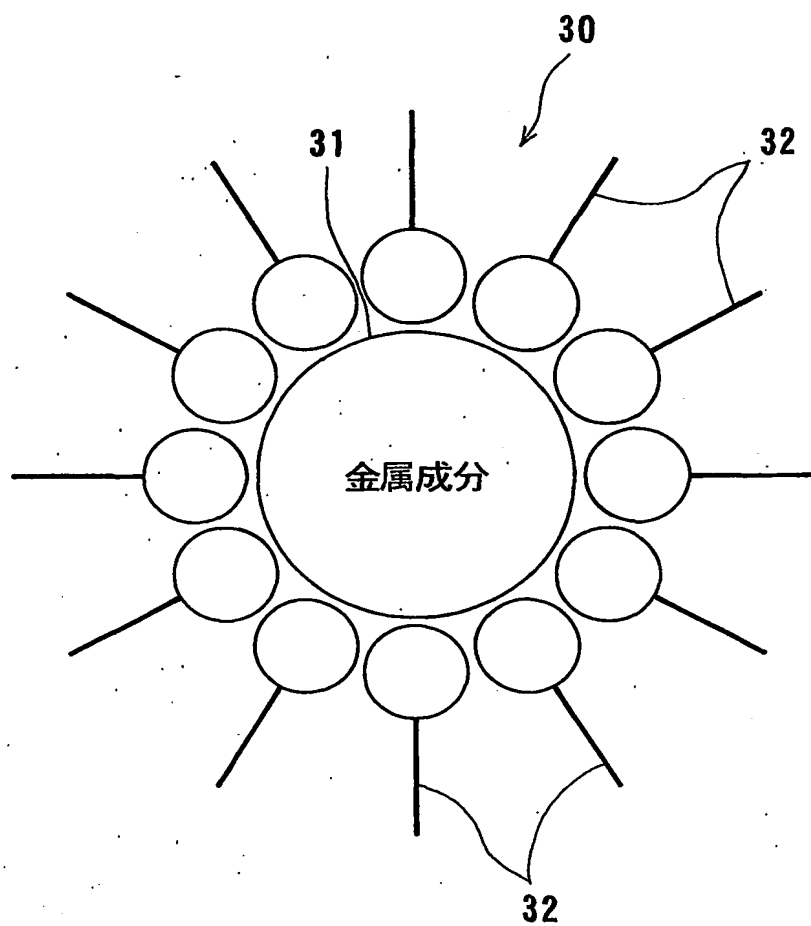


FIG. 2B

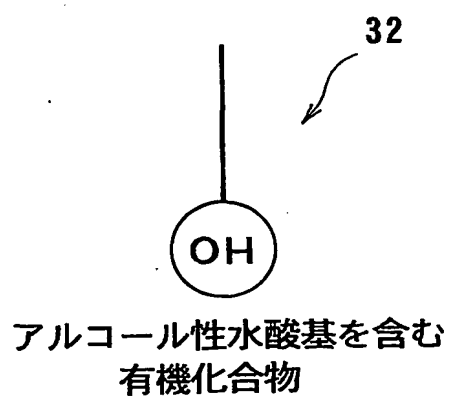


FIG. 3A

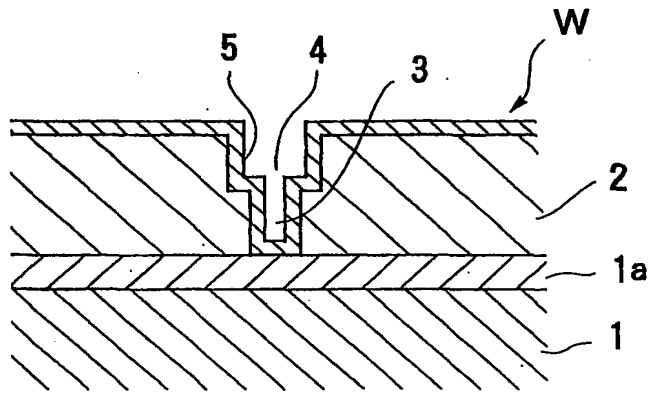


FIG. 3B

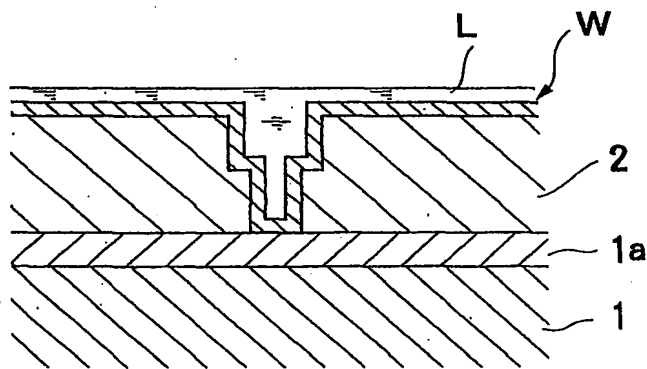


FIG. 3C

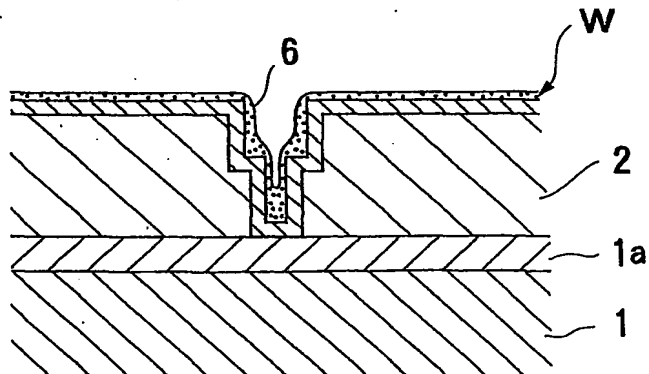




FIG. 4

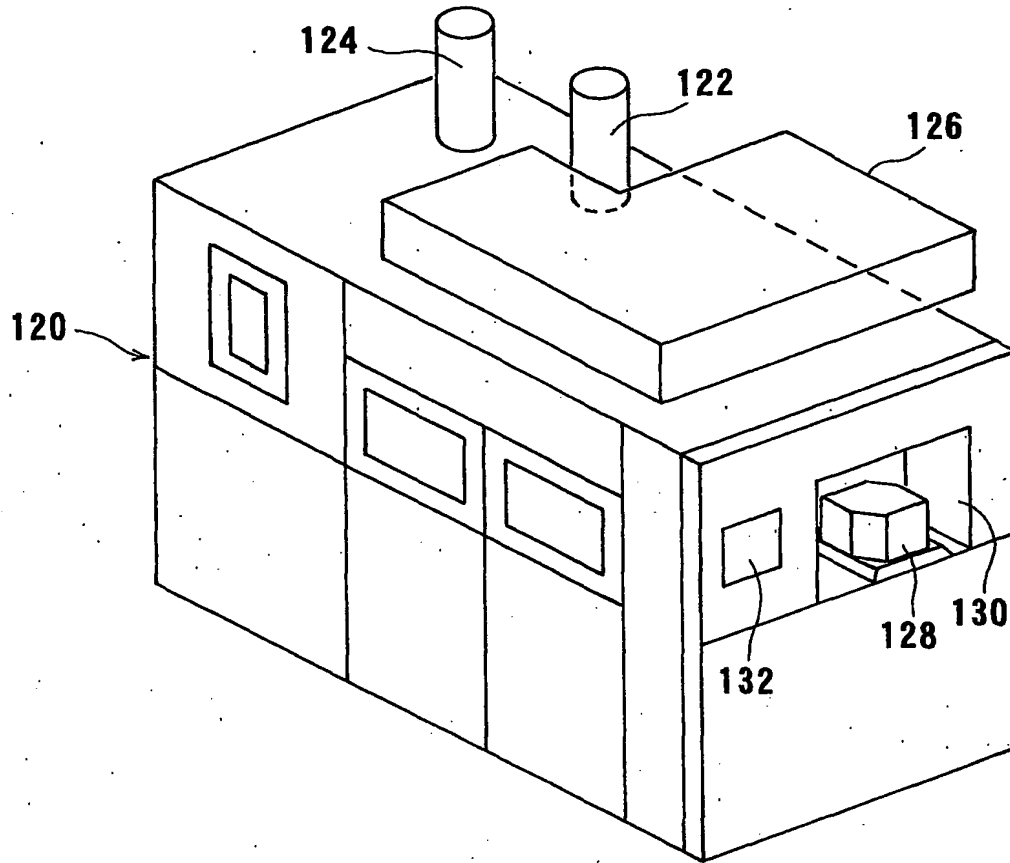


FIG. 5

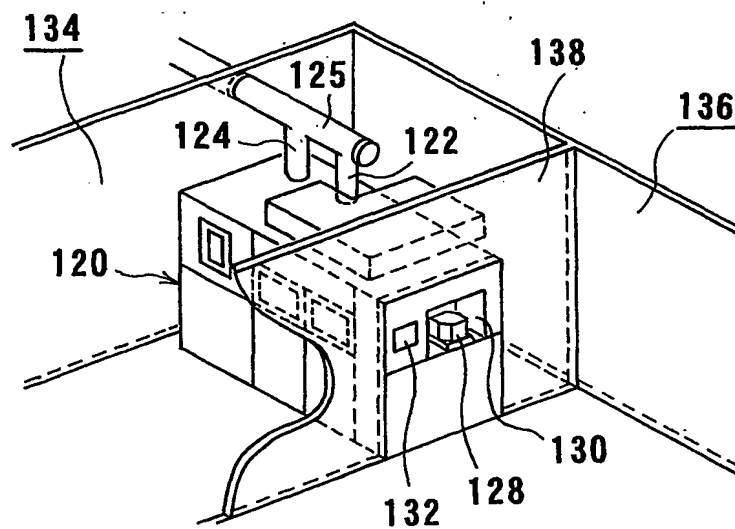


FIG. 6

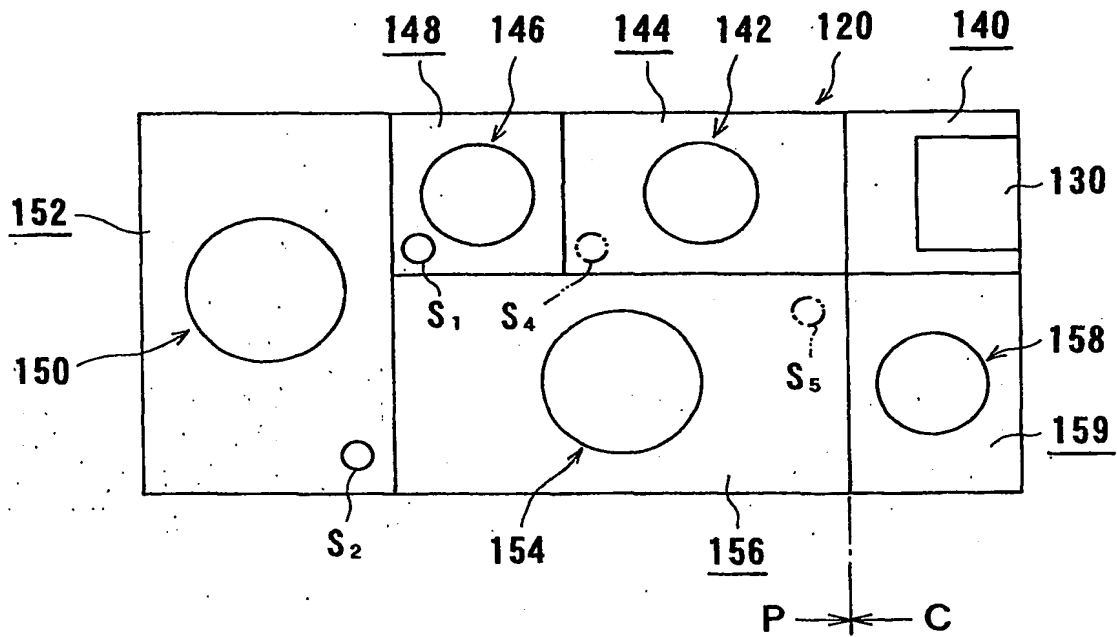


FIG. 7

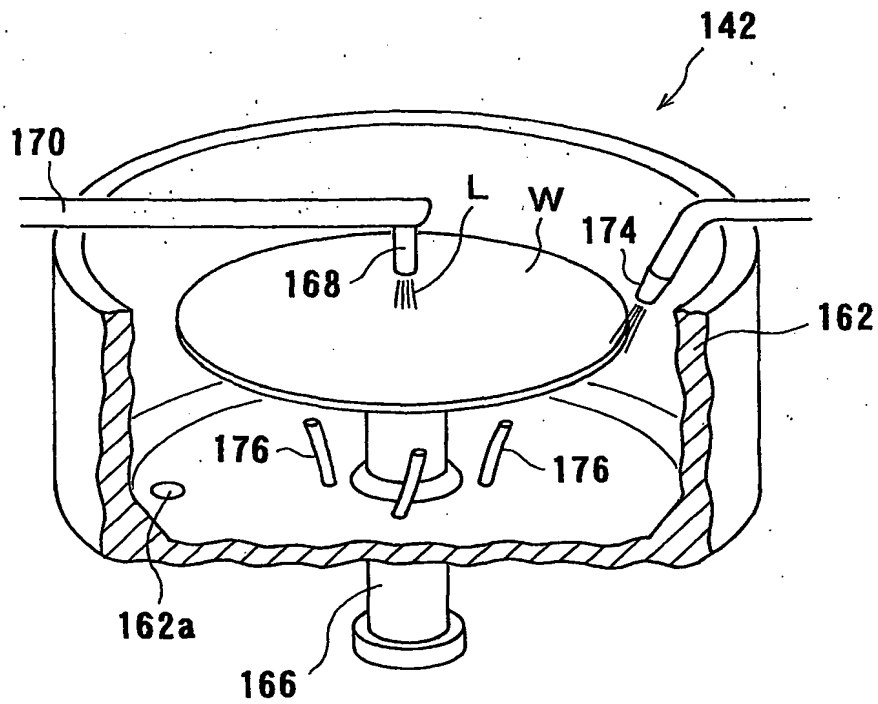


FIG. 8

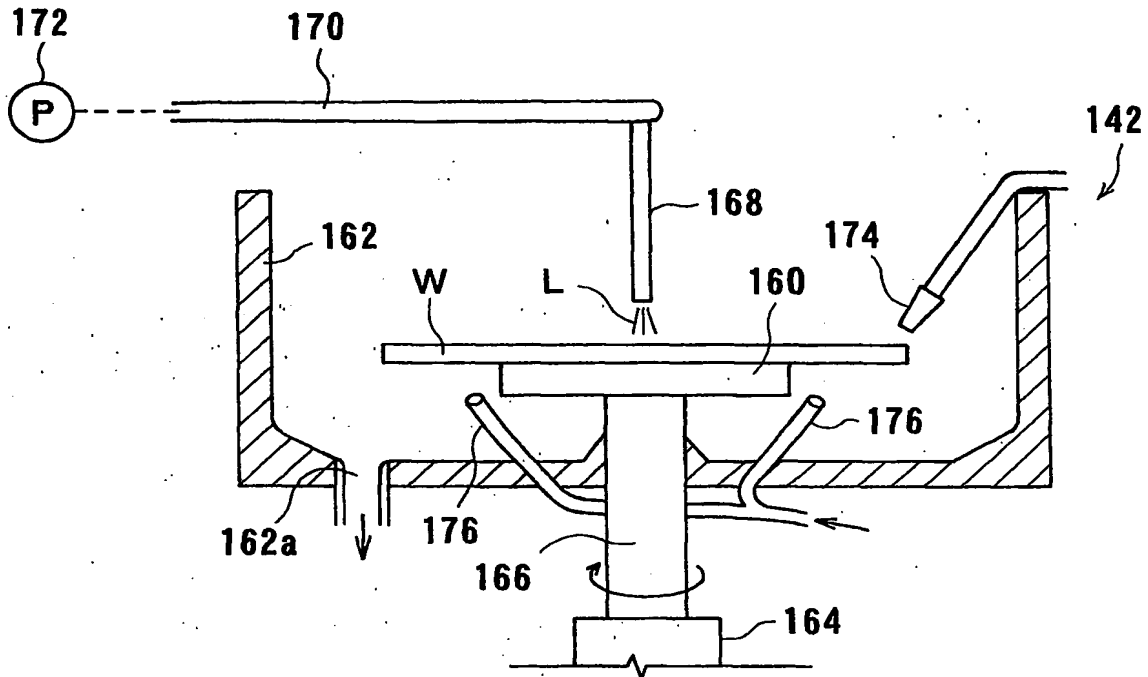
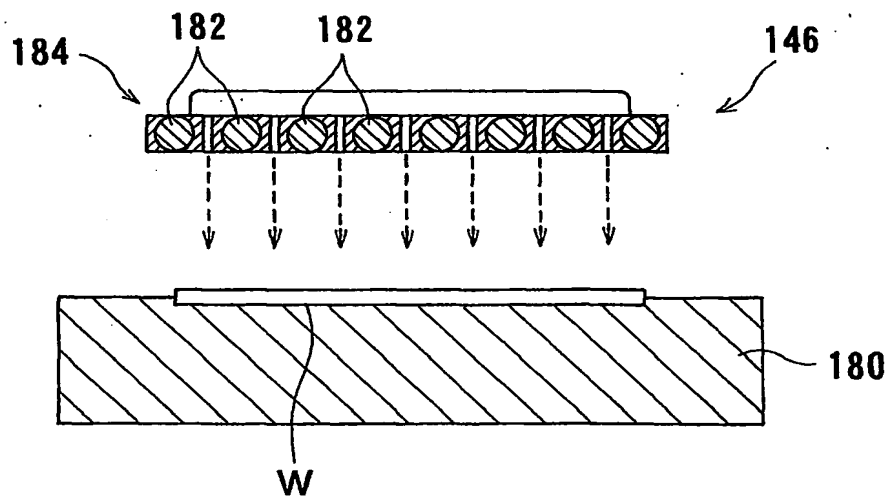


FIG. 9



8/13
FIG. 10

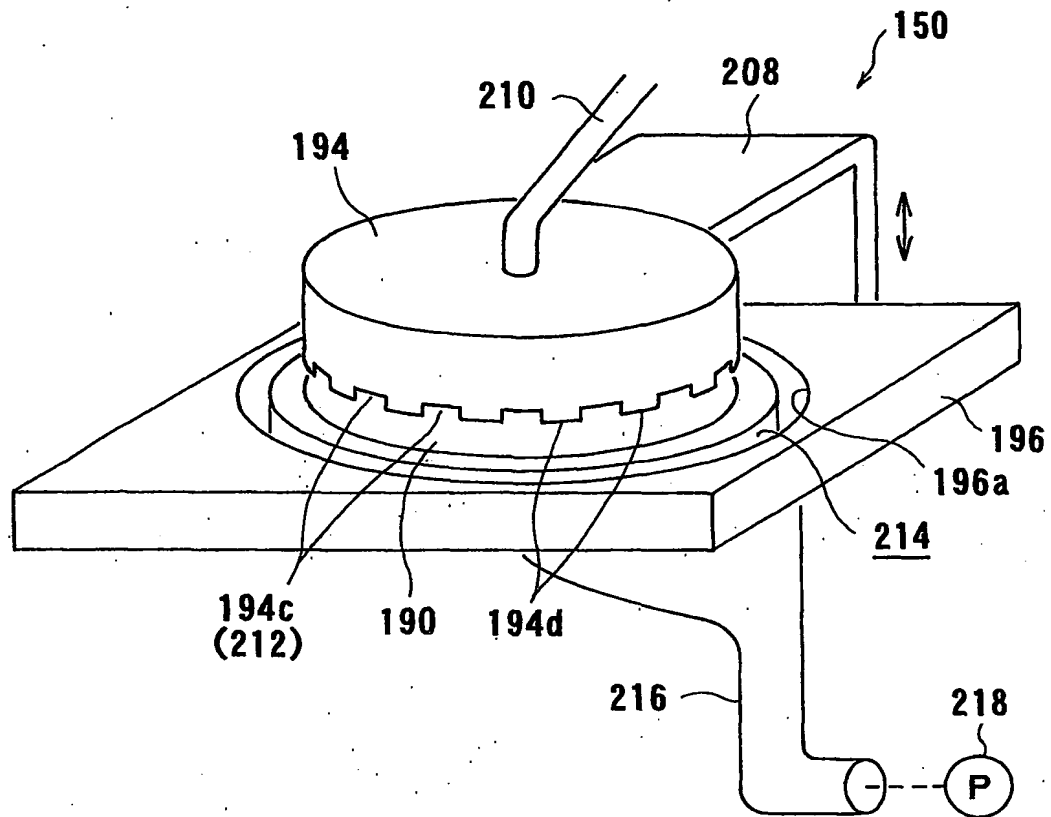
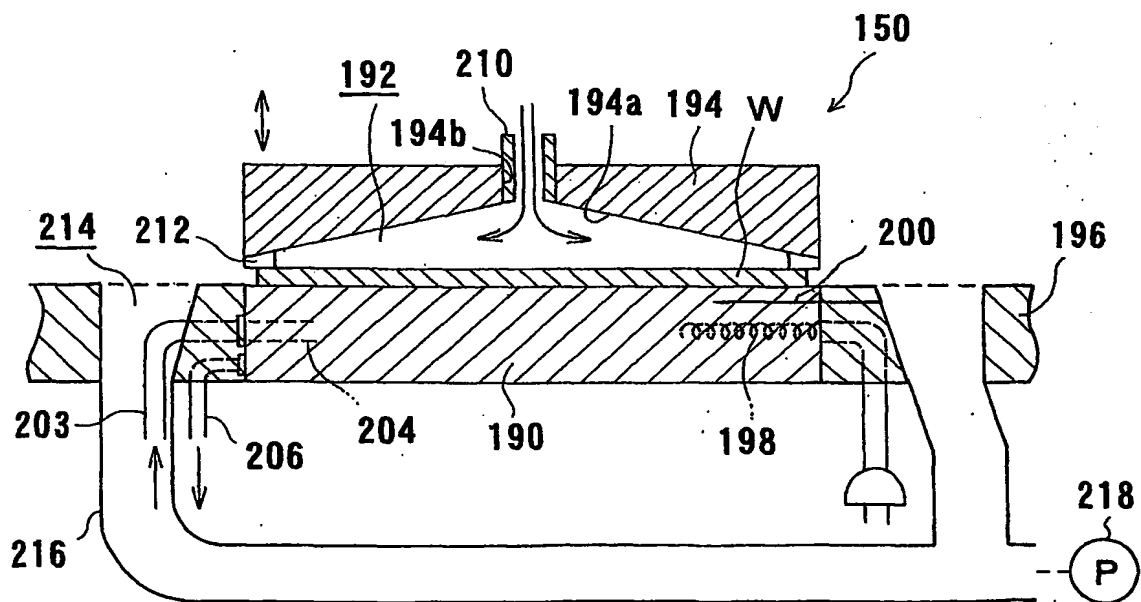


FIG. 11



9/13

FIG. 12

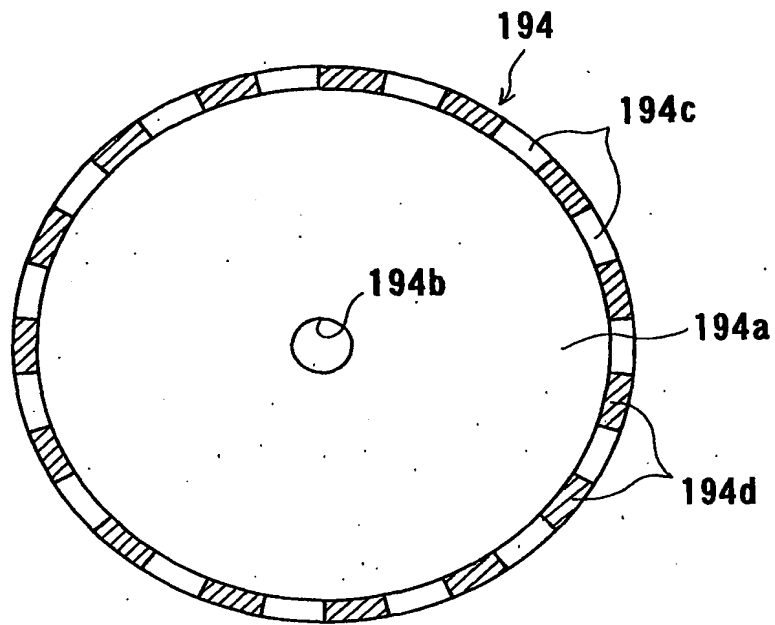
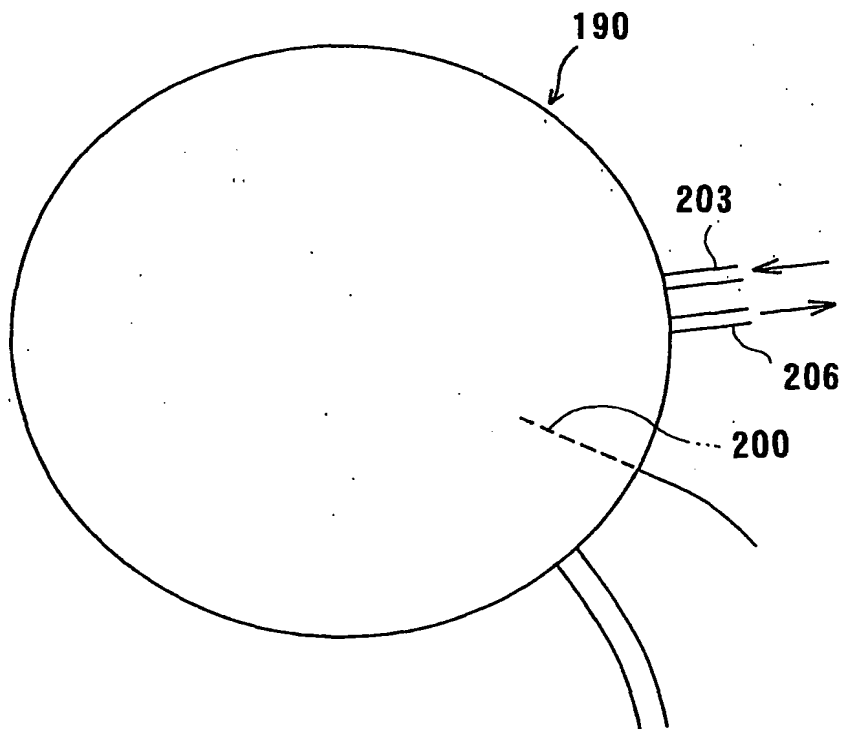


FIG. 13



10/13
FIG. 14

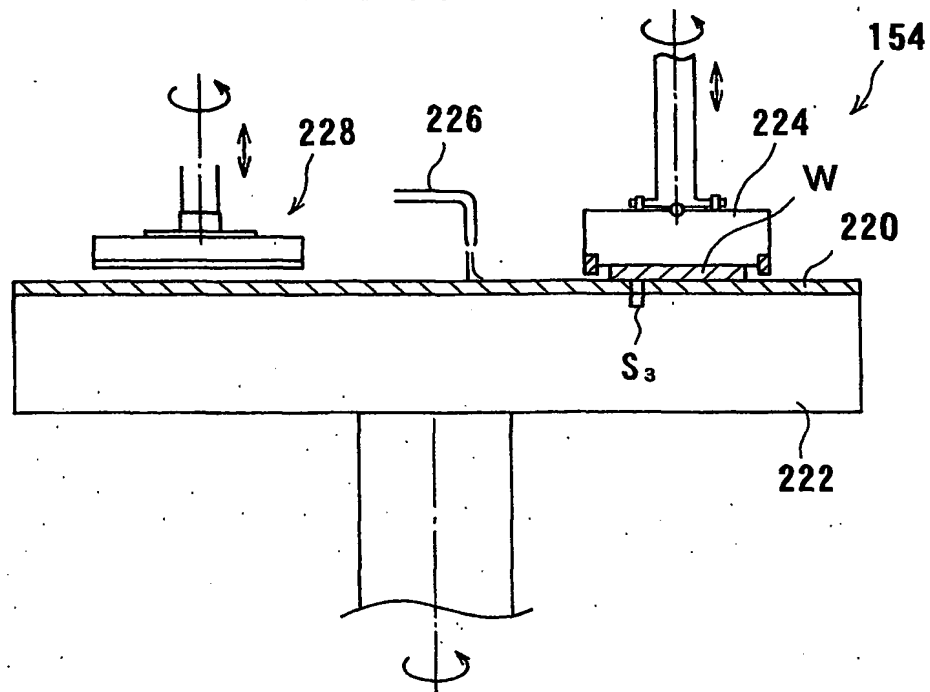


FIG. 16

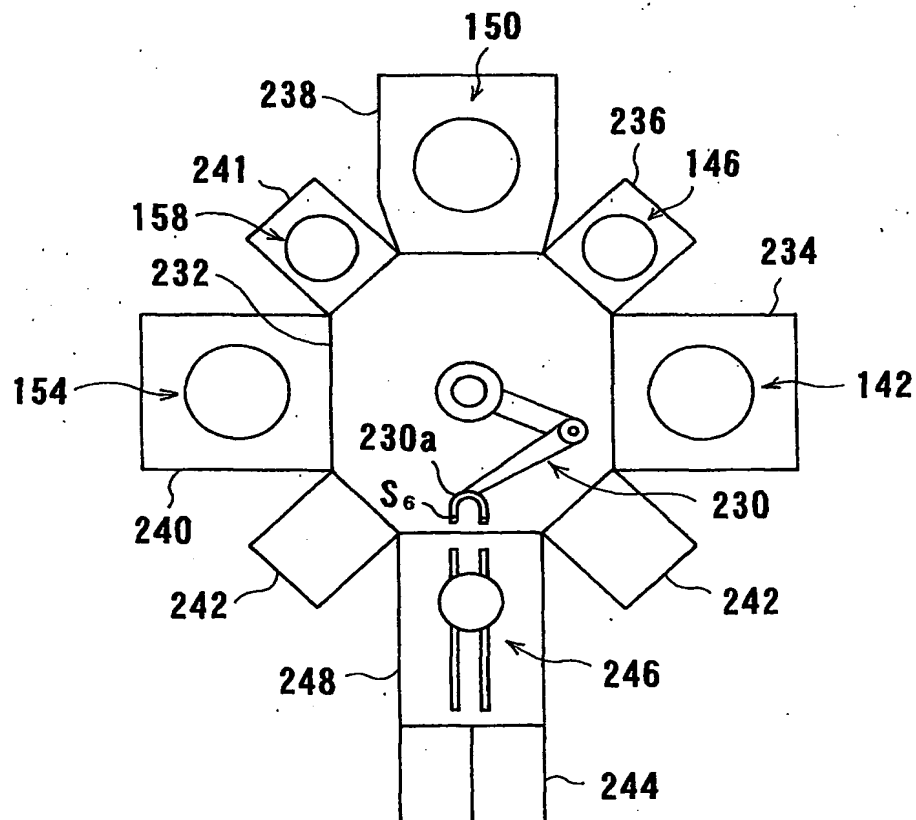


FIG. 15A

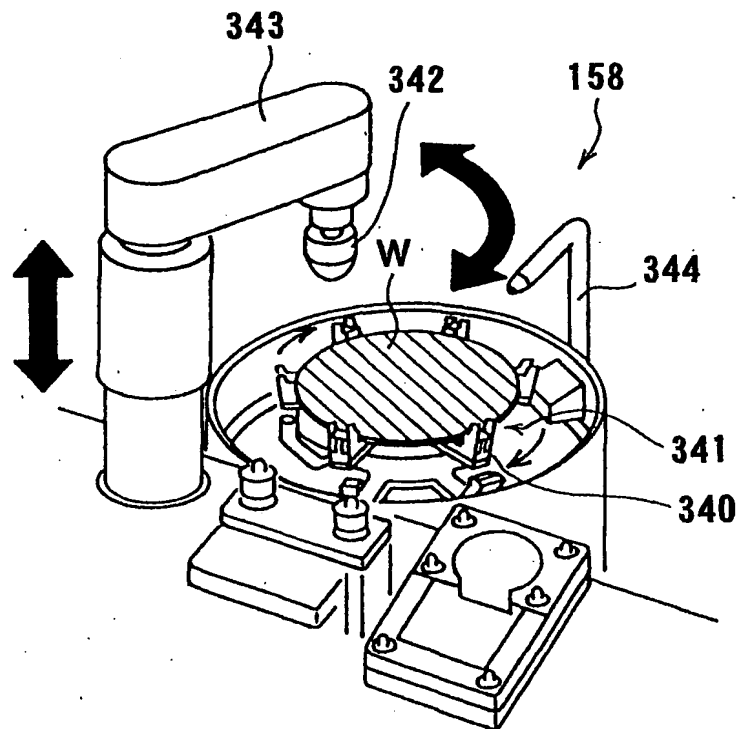


FIG. 15B

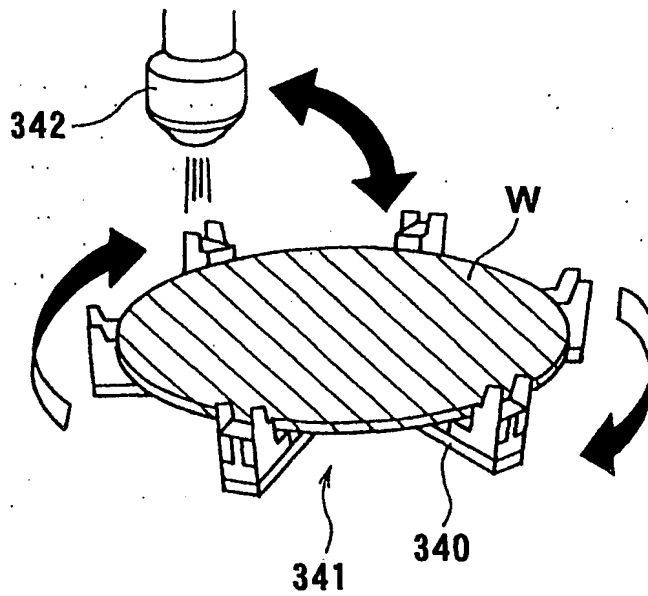


FIG. 17

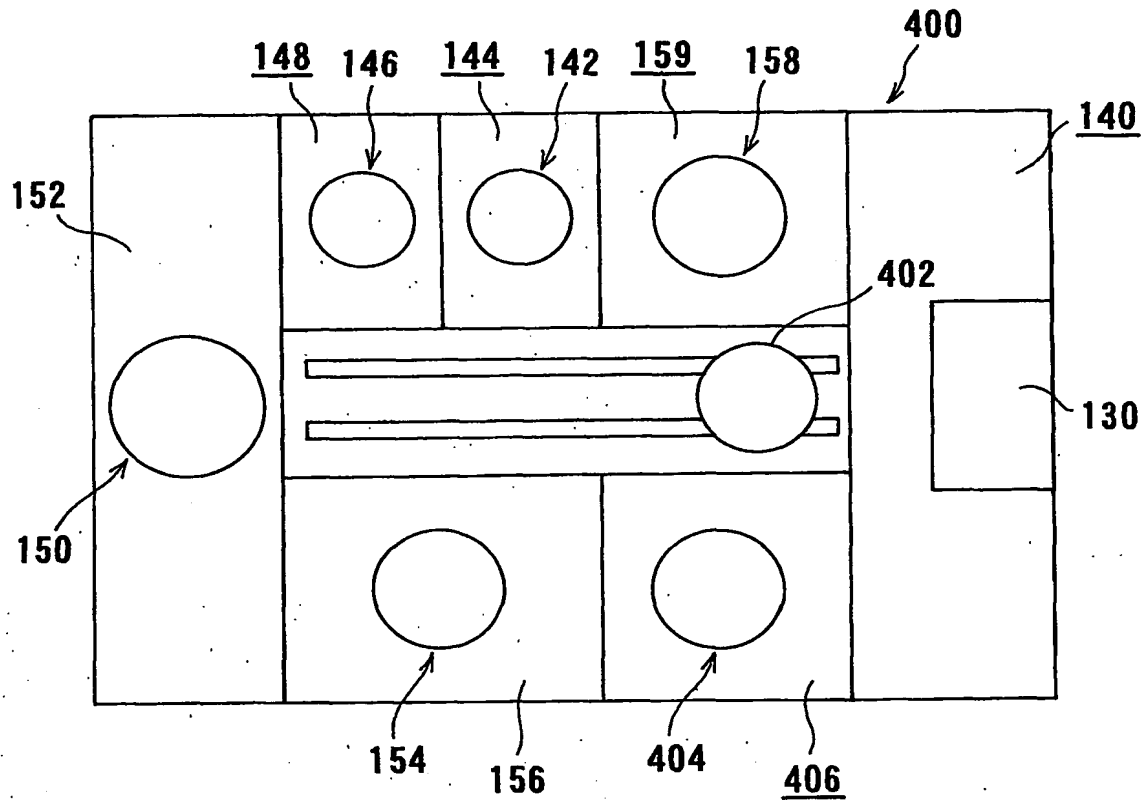
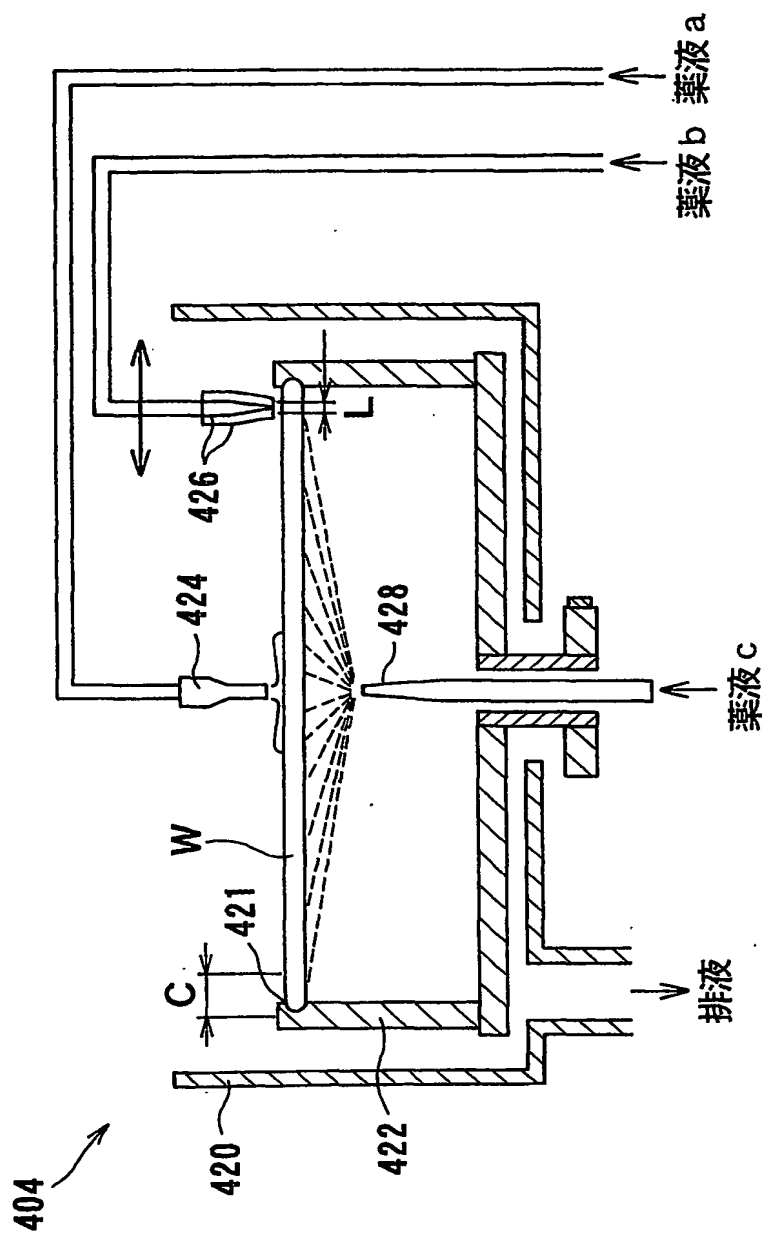


FIG. 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B22F1/02, 9/20, 9/24, 9/30, H05K3/10, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B22F1/02, 9/20, 9/24, 9/30, H05K3/10, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 960675, A1 (Tomoe Works Co., Ltd.), 01 December, 1999 (01.12.99), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0002], [0012], [0016], [0024], [0027] to [0028]	1-3, 5-7, 9-11, 22-30
Y	& JP, 10-183207, A Claims 1 to 6; Par. Nos. [0002], [0012], [0016], [0023], [0026] to [0027]	31-40 4, 8, 12-21
Y	JP, 10-200236, A (Victor Company of Japan, Limited), 31 July, 1998 (31.07.98), Claim 1 (Family: none)	31-40
Y	JP, 11-204473, A (Hitachi, Ltd.), 30 July, 1999 (30.07.99), Claim 1 (Family: none)	34, 35, 39, 40
Y	US, 5679059, A (Ebara Corporation), 21 October, 1997 (21.10.97), Claims 1, 17 & JP, 8-150559, A Claims 1 to 3; Par. No. [0011]	31-40



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 14 June, 2001 (14.06.01)

Date of mailing of the international search report
 26 June, 2001 (26.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-156324, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 22 June, 1993 (22.06.93) (Family: none)	1-40

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F1/02, 9/20, 9/24, 9/30, H05K3/10, H01L21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F1/02, 9/20, 9/24, 9/30, H05K3/10, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 960675, A1 (Tomoe Works Co., Ltd.), 1. Dec. 1999 (01. 12. 99), Claim1-7, [0002], [0012], [0016], [0024], [0027]-[0028]	1-3, 5-7, 9-11, 22-30
Y		31-40
A	& JP, 10-183207, A, 請求項1-6, 段落[0002], [0012], [0016], [0023], [0026]-[0027]	4, 8, 12-21
Y	JP, 10-200236, A (日本ビクター株式会社), 31. 7月. 1998 (31. 07. 98), 請求項1 (ファミリーなし)	31-40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛



4K

9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-204473, A (株式会社日立製作所), 30. 7月. 1999 (30. 07. 99), 請求項1 (ファミリーなし)	34, 35, 39, 40
Y	US, 5679059, A (Ebara Corp.), 21.Oct.1997(21.10.97), Claim1, 17 & JP, 8-150559, A, 請求項1-3, 段落【0011】	31-40
A	JP, 5-156324, A (三菱瓦斯化学株式会社) 22. 6月. 1993 (22. 06. 93) (ファミリーなし)	1-40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.